

BERICHTE
aus dem
INSTITUT FÜR MEERESKUNDE
an der
CHRISTIAN-ALBRECHTS-UNIVERSITÄT · KIEL

Nr. 283

**Aminosäuren im Nordatlantik:
Partikelzusammensetzung und
Remineralisierung**

von

Ulrich Lundgreen

1996

DOI 10.3289/IFY-BER-283

Kopien dieser Arbeit können bezogen werden:
Institut für Meereskunde an der Universität Kiel
Abt. Meereschemie
Düsternbrooker Weg 20
D-24105 Kiel

ISSN 0341 - 8561

- Danksagung -

Zuerst danke ich meinem geschätzten Lehrer, Prof. Dr. Jan C. Duinker, für das vertrauensvolle Arbeitsverhältnis, die Stunden gemeinsamer wissenschaftlicher Diskussion und für die Sicherung einer durchgehenden Finanzierung über 5 ½ Jahre Arbeit in der Abteilung Meereschemie. Herr Duinker hat mir durch sein offenes, menschliches Wesen ein unverkrampftes, gutes Verhältnis "zum Chef" ermöglicht, was mich in kritischen Phasen der Doktorarbeit, in denen nichts mehr voranzugehen schien, stets aufs neue motivierte.

Den Mitarbeitern der Abteilung Meereschemie sei gedankt für das sehr freundliche Arbeitsklima, die stetige Diskussions- und Hilfsbereitschaft bei auftretenden wissenschaftlichen und technischen Problemen und die Kooperationsgemeinschaft, wenn es um das Teilen von Arbeitsplatz und technischem Gerät ging. Hierzu geht mein besonderer Dank an Christoph Osterroth, der mir eine HPLC-Pumpe zur Verfügung stellte, und an Uwe Rabsch für den Tausch des Fluoreszenzdetektors, was mir den Aufbau einer Hochdruckgradienten-Anlage ermöglichte. Gert Petrick sei gedankt für das Anlernen am Gaschromatographen und für die Einführung in das kontaminationsarme Arbeiten.

Ludger Mintrop danke ich für die Überlassung der HPLC-Anlagen und für die Ratschläge und Aufmunterung bei den unvermeidlich auftretenden Problemen. Alfred Wenck danke ich für die erste Einführung in die Arbeit mit der HPLC und die Bereitschaft, im Labor etwas zusammenzurücken.

Mein besonderer Dank gilt Arne Körtzinger für die Hilfe mit der Wasserprobennahme auf der Meteor-Reise 21-1 und für die anregende Begleitung als "der letzte Getreue" auf dem täglichen Weg in die Mensa. Außerdem danke ich besonders Detlef Schulz-Bull für die kritische Durchsicht des Manuskripts, wodurch viele inhaltliche Schwächen und Unverständlichkeiten aufgedeckt und, wie ich meine, beseitigt wurden. Detlef sei zusätzlich gedankt für die gute Zusammenarbeit in allen JGOFS-Fragen, insbesondere in punkto Finanzierung von zusätzlichem Equipment und immensem HPLC-Verbrauch.

Hannes Petersen und Stefan Will danke ich für das gute Zusammenleben an Bord, ihre Unterstützung bei elektronischen Problemen mit den HPLC-Anlagen und die Geduld beim Erklären von Schaltungen und der Funktionsweise verschiedener Bausteine für den elektronischen Laien.

In einem interdisziplinären Projekt wie JGOFS ist der Erfolg der eigenen Arbeit direkt abhängig von der Arbeit anderer. Hierzu geht mein Dank an Karsten Friis, Ines Heinemann, Katrin Lisok, Angela Prang, Anette Lembrecht, Stefanie Schulz, die als Stutentische Hilfskräfte und Technikerinnen wichtige Teile der Probenaufarbeitung und Gerätevorbereitung durchführten. Den Mitar-

beitern des planktologischen Teilprojekts, insbesondere Conny Reinecke und Joanna Waniek, sei gedankt für die Bereitstellung wichtiger Vergleichsdaten wie POC/PON, Opal und physikalischer Parameter. Wolfgang Koeve danke ich für die Diskussionen über JGOFS-relevante Themen sowie für die Hilfe bei der Einrichtung des Computer-Netzwerkes.

Ralf Schiebel danke ich für die Daten der Foraminiferenzählungen aus unseren Proben.

Meinen JGOFS-Kollegen Dirk Sanders und Joachim Kuß danke ich für die kooperative Zusammenarbeit und die wissenschaftliche Diskussion bei der Zusammenführung der verschiedenen Meßparameter. Dr. Klaus Kremling sei gedankt für Diskussion und gelegentliche Hinweise auf neue Literaturstellen.

Ein besonderes Erlebnis in der Meeresforschung sind für mich immer die Schiffsreisen. Ich danke daher den Mannschaften der Forschungsschiffe SAGITTA, ALKOR, POSEIDON, VALDIVIA und METEOR für den meist problemlosen Ablauf der Arbeiten und die gute Stimmung an Bord. Insbesondere danke ich der Mannschaft des russischen Forschungsschiffes AKADEMIK MSTISLAV KELDYSH, auf dem ich mein bisher größtes Abenteuer erleben durfte - eine Taubootfahrt bis auf den Meeresgrund der Tiefsee. Hierzu sei noch einmal Herrn Duinker und Arne Körtzinger gedankt für die organisatorische Arbeit, die diese Fahrt erst ermöglichte.

Frau Weidinger, "der guten Seele" der Abteilung Meereschemie, sei ganz herzlich gedankt für "den letzten Schliff", die gründliche sprachlich-grammatikalische Korrektur meiner Arbeit.

Schließlich danke ich meiner Frau für die erste Durchsicht auf Rechtschreibung und Stil sowie für die Nachsicht mit mir während der heißen Phase des Zusammenschreibens. Meiner Tochter danke ich für die Geduld mit ihrem Papa, der oft nur zuwenig von seiner Zeit für sie übrig hatte.

- Abstract -

The present investigation was conducted in the framework of the internationally coordinated Joint Global Ocean Flux Study (JGOFS). The major aim is to get information about the processes of production, remineralisation and export of marine particles. Amino acids may be appropriate tracers. For that purpose, particles were sampled at three JGOFS sites in the North Atlantic between 33°N and 54°N and analyzed for their amino acid content and composition.

Amino acid analysis was performed by a reversed phase HPLC method using pre-column derivatization with OPA and fluorometric detection. It is based on the method described by Mintrop (1990). Several changes were made in derivatization conditions, detection parameters and gradient system of the mobile phase. Today, 20 amino acids are detected at a limit of 5-10 nmol/dm³ each with around 5 % reproducibility.

It revealed that the collected particles are subjected to dissolution processes in the sampling bottles. On the average, roughly 50 % of the total amino acid flux is present in solution in the supernatants. The situation is complicated by the input of amino acids from swimmers, which contribute between 5 and 100 % to the supernatant amino acid concentration.

The total amino acid flux varies seasonally resulting from variations in particle flux and particle amino acid content. The changes in amino acid content are related to the changes in particle composition (CaCO₃, opal, total chlorophyll and the CaCO₃/opal ratio). This reflects the seasonal changes in plankton community structure at the euphotic zone, which is the area of origin of the particles collected. The major change from more phytoplankton derived particles to more zooplankton derived particles is also reflected in the amino acid composition of the sediment trap material. This was observed from cluster analysis of the appropriate data.

Amino acid content decreases exponentially with depth. This is caused by remineralisation processes. Only 0,05 % of the particle flux measured at 1000 m depth is buried in the underlying sediment. The estimated half time values for the remineralisation processes are 7 d for sinking particles, between one week and two years for SPM and over 2000 years for sediment particles.

The seasonal variability of amino acid content and composition decreases with increasing remineralisation. This results in increasingly weaker correlations between amino acid content and other parameters with depth. Additionally, the amino acid composition of sinking particles at greater depths approaches the composition of the sediment and the SPM. The amino acid composition of SPM and sediment is rather constant. No seasonal or regional variations were observed.

The relations between amino acid content and CaCO₃, opal, total chlorophyll and alkenone contents are different between 47°N-20°W (L2) and 33°N-21°W (L1). From that it is concluded, that the phytoplankton bloom at L1 was dominated by coccolithophorides whereas a diatom bloom occurred at L2.

The estimated amino acid carbon export to deep waters in the North Atlantic between 30°N-0°W and 60°N-30°W is around 10⁶ tonnes per year.

- Inhaltsverzeichnis -

I EINLEITUNG	1
II STAND DER FORSCHUNG	5
III METHODISCHER TEIL	10
III.1 Probennahme	10
III.1.1 Untersuchungsgebiete und Beprobungsstrategie	11
III.1.2 Die Beprobung sinkender Partikel mit Hilfe von Sinkstoffallen	12
III.1.2.1 Die "Kiel Sediment Trap"	13
III.1.2.2 Probenvergiftung	14
III.1.2.3 Vorbereitung der Sinkstoffalle auf die Probennahme	17
III.1.3 Die Beprobung der Wassersäule	18
III.1.3.1 Vorbereitung der Geräte	18
III.1.3.2 Wasserprobennahme	19
III.1.4 Die Beprobung des Meeresbodens	19
III.2 Probenaufarbeitung	19
III.2.1 Probenvorbereitung: Sinkstoffe	20
III.2.2 Probenvorbereitung: Sediment- und Wasserproben	22
III.2.3 Hydrolyse	22
III.3 Analytisches Trennverfahren	24
III.3.1 RP-HPLC	24
III.3.2 OPA-Methode nach Mintrop (1990)	27
III.3.3 Verbesserte OPA-Methode	28
III.4 Auswertungsverfahren	37
III.5 Analytische Blindwerte, Nachweisempfindlichkeit	38
III.6 Reproduzierbarkeit und Genauigkeit der Methode	40
IV MEßERGEBNISSE	42
IV.1 Sinkstoffe	42
IV.1.1 Partikelflußberechnung: Allgemeines Verfahren	42
IV.1.2 Aminosäuren-Partikelflüsse	44
IV.1.3 Swimmer-Korrektur	45
IV.1.4 Gesamt-Aminosäurenflüsse	51
IV.1.5 Aminosäuregehalt der Partikel	51
IV.2 Wassersäule 47°N-20°W	56
IV.2.1 Gelöste Aminosäuren in der Wassersäule	56
IV.2.2 Aminosäuren in suspendierten Partikeln (SPM)	56

IV.3 Aminosäuren im Sediment	58
IV.4 Aminosäurenzusammensetzung	60
IV.4.1 Zusammensetzung verschiedener Probentypen	60
IV.4.2 Saisonale Veränderungen der Zusammensetzung	64
IV.5 JGOFS-Daten	69
 <u>V DISKUSSION</u>	 70
V.1 Bewertung der erhobenen Daten	70
V.1.1 Sinkstoffe	71
V.1.2 Wasser und SPM	74
V.1.3 Sedimentproben	75
V.2 Saisonale Variabilitäten	76
V.2.1 Sinkstoffe	76
V.2.1.1 Gesamtaminosäurenflüsse und -gehalte	76
V.2.1.2 Zusammensetzung der Aminosäuren	82
V.2.1.3 Rücklösungsprozesse in den Probenflaschen	85
V.2.2 Swimmer-Aminosäuren	90
V.2.3 Wasser: SPM-Aminosäuren	90
V.2.4 Aminosäuren im Sediment	92
V.3 Veränderungen mit der Tiefe, Remineralisierung	93
V.3.1 Wieviel der organischen Substanz wird remineralisiert?	93
V.3.2 Wie schnell werden Aminosäuren remineralisiert?	94
V.3.3 Wie ändert sich die Zusammensetzung durch Remineralisierung?	96
V.3.4 Wo findet der größte Abbau statt?	98
V.4 Regionaler Vergleich	99
V.4.1 Vertikalflüsse und Gehalte	100
V.4.2 Aminosäurenzusammensetzung	102
V.5 Aminosäuren-Bilanzierung im Nordostatlantik	104
V.5.1 Vertikalbilanz 47°N-20°W	104
V.5.2 Regionale Exportfluß-Abschätzung	106
V.5.3 Tiefsee-Stickstoffbilanz	108
 <u>VI ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK</u>	 111
 <u>VII LITERATUR</u>	 116

- Tabellenverzeichnis -

Tabelle 1: Teilnahme an JGOFS-Expeditionen zur Probenahme	10
Tabelle 2: Häufig verwendete Vergiftungsmittel	15
Tabelle 3: Hier bestimmte Hydrolyse-Wiederfindungsraten	23
Tabelle 4: Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit von der Derivatisierungstemperatur	29
Tabelle 5: Fluoreszenzmaxima der untersuchten OPA-Aminosäure-Derivate	32
Tabelle 6: Reproduzierbarkeit der Peakhöhe bzw. -fläche	40
Tabelle 7: Aminosäuren-Summenflüsse der Stationen L1-L3 in den Jahren 1992-1993	46
Tabelle 8: Gesamt-Aminosäuregehalte (THAA/TPF) der drei Stationen L1-L3	52
Tabelle 9: Aminosäurenkonzentrationen in der Wassersäule des Seegebiets 47°N-20°W	55
Tabelle 10: Aminosäuregehalte (THAA) des Sediments im Nordatlantik	58
Tabelle 11: Berechnete Halbwertsstrecken für die Partikelremineralisierung	60
Tabelle 12: Mittlere Aminosäurezusammensetzung mariner Partikel	63
Tabelle 13: F-Werte der Aminosäurezusammensetzung analysierter swimmer	64
Tabelle 14: Gruppenzugehörigkeiten der Probenflaschen in den Verankerungen L1-L3	66
Tabelle 15: Einfluß der Filtration auf die DFAA-Bestimmung	74
Tabelle 16: Gruppenzugehörigkeit der Fallenproben aus 1000 m, Station L2 92	87
Tabelle 17: Halbwertszeiten ($t_{1/2}$) der Aminosäuren-Remineralisierung mariner Partikel	95
Tabelle 18: Die Jahresverankerungen L1-L3 im Vergleich ausgewählter Meßgrößen	100
Tabelle 19: Exportflußabschätzung für das Nordostatlantische Becken (2000 m)	107

- Verzeichnis der Abbildungen -

Abb. 1: Der globale Kohlenstoffkreislauf nach Siegenthaler und Sarmiento (1993)..	2
Abb. 2: Karte des Untersuchungsgebietes von JGOFS-Kiel.	11
Abb. 3: Die "Kiel Sediment Trap" bei der Auslegung mit METEOR	14
Abb. 4: Formalin bedingte DFAA-Abnahme im Überstand	16
Abb. 5: Fließschema für die Aufarbeitung der Sinkstofffallenproben	20
Abb. 6: Eine der hier verwendeten HPLC-Anlagen.	25
Abb. 7: Aminosäurestd. unter verschiedenen Derivatisierungsbedingungen	31
Abb. 8: Fluoreszenzspektren von OPA-Lysin	31
Abb. 9: Zwei Standard-Chromatogramme im Phosphat-Acetonitril-System	34
Abb. 10: Standard-Chromatogramm im Acetat-Methanol-Acetonitril-System..	36
Abb. 11: Beispiel-Chromatogramme aus Verankerung L1 93, 4000 m	39
Abb. 12: Partikel-Überstandsverteilung ausgewählter Komponenten	43
Abb. 13: Gesamt-Partikelflüsse auf L2 92.	44
Abb. 14: Aminosäurenflüsse am Beispiel der Falle 49, L2 92 B, 1000 m	45
Abb. 15: Gesamt-Aminosäureeintrag durch swimmer, Station L2 92	48
Abb. 16: Korrelation DFAA (Überstand) - Swimmer-Trockengewicht	48
Abb. 17: Aminosäuren-Summenflüsse, Falle 49, L2 92 B, 1000 m	49
Abb. 18: Gesamt-Aminosäurenfluß in drei Klimazonen des Nordatlantiks, 1992/93	50
Abb. 19: Abnahme des Aminosäuregehalts mit zunehmendem Partikelfluß, Station L2 92	52
Abb. 20: Aminosäuregehalt in Falle 49 in zwei verschiedenen Darstellungen	53
Abb. 21: Beziehung des Aminosäuregehalts zu verschiedenen Meßgrößen	54
Abb. 22: Exponentielle Abnahme des Sinkstoff-Aminosäuregehalts mit der Tiefe	54
Abb. 23: Abnehmende Korrelation zwischen Aminosäuregehalt und Kalk/Opal mit der Tiefe	55
Abb. 24: Gelöste und SPM-Aminosäurenkonz. in der Wassersäule im Seegebiet L2	56
Abb. 25: Exponentielle Abnahme der SPM-Aminosäurenkonzentration mit der Tiefe	57
Abb. 26: Exponentielle Abnahme des Sediment-Aminosäuregehalts in den oberen 12 cm	59
Abb. 27: Aminosäurezusammensetzung des Sediments im Nordatlantik	59
Abb. 28: Mittlere Aminosäurezusammensetzung verschiedener Partikelarten.	61
Abb. 29: Aminosäuregruppen-Zusammensetzung verschiedener Partikelarten	62

Abb. 30: Dendrogramm der Cluster-Analyse für die 1000 m-Proben der Station L2 92	67
Abb. 31: Aminosäurezusammensetzung der gebildeten Sinkstoff-Probengruppen	68
Abb. 32: Aminosäuren- und Partikelfluß auf Station L3 1992/93 in 2200 m Tiefe.	77
Abb. 33: Aminosäuregehalt der Sinkstoffe auf Station L2 92 in allen Beprobungstiefen	77
Abb. 34: Aminosäuren- und Partikelfluß auf Station L2 92, 1000 m	78
Abb. 35: Anteil Foraminiferen-Schalen am Gesamt-Kalkfluß auf Station L2 92.	79
Abb. 36: Partikelzusammensetzung auf Station L2 92, 1000 m, bezogen auf Kalk, Opal, POC, PON	79
Abb. 37: Opal- und Gesamt-Chlorophyllgehalt auf Station L2 92, 1000 m	80
Abb. 38: Kalk- und Opalgehalt der Partikel auf L2 92 in 1000 m Tiefe im zeitlichen Verlauf.	80
Abb. 39: Kalk- und Chlorophyllgehalt Station L1 93, 2000 m.	81
Abb. 40: Sinkstoffaminoäurezusammensetzung relativ zum Sediment im Jahresgang .	82
Abb. 41: Verteilung verschiedener Meßgrößen über die Proben-Cluster der Station L2 92, 1000 m	84
Abb. 42: Überstandsgelöste Aminosäuren und Partikelfluß	85
Abb. 43: Überstandsgelöste Aminosäuren im Vergleich zur Löslichkeit relativ zu Glycin	86
Abb. 44: Aminosäurenanreicherung im Überstand für 5 Probengruppen der Station L2 92 B	89
Abb. 45: SPM-Aminosäuregehalt im Seegebiet L2 vor und nach einem heftigen Sturm	91
Abb. 46: SPM-Aminosäurezusammensetzung im Seegebiet L2 vor und nach dem Sturm	92
Abb. 47: Remineralisierter Anteil individueller Aminosäuren auf Station L2 92	94
Abb. 48: Sinkstoff-Aminosäurezusammensetzung relativ zum Sediment im Tiefenverlauf	96
Abb. 49: Sinkstoff-Aminosäurezusammensetzung relativ zum SPM im Tiefenverlauf	97
Abb. 50: Distanzkonzept zur Aminosäurenremineralisierung.	98
Abb. 51: Aminosäurezusammensetzung im Vergleich der Stationen L1-L3	103
Abb. 52: Aminosäurenkohlenstoff im Tiefenverlauf der Station L2 92	105
Abb. 53: Vertikalbilanz für Station L2 92	106
Abb. 54: Vergleich zweier Nitrat-Tiefenprofile des Nordatlantiks	108
Abb. 55: Tiefseebilanz für Nitrat im Nordatlantischen Becken	109

- Abkürzungen -

Aminosäuren

asp	Asparaginsäure
glu	Glutaminsäure (α -Glutarsäure)
bglu	β -Glutarsäure
ser	Serin
his	Histidin
gly	Glycin
cit	Citrullin
thr	Threonin
arg	Arginin
ala	Alanin
tyr	Tyrosin
bala	β -Alanin
aaba	α -Aminobuttersäure
gaba	γ -Aminobuttersäure
met	Methionin
val	Valin
trp	Tryptophan
phe	Phenylalanin
ile	Isoleucin
leu	Leucin
nor	Norleucin
dhlys	δ -Hydroxylysin
orn	Ornithin
lys	Lysin

Andere Abkürzungen

λ_{ex}	Anregungswellenlänge (Fluoreszenz)
λ_{em}	Emissionswellenlänge
AABW	Antarctic Bottom Water
AA-C	Amino Acid Carbon
AA-N	Amino Acid Nitrogen
BATS	Bermuda Atlantic Time Series Station
BIOTRANS	Biologischer Vertikaltransport und Energiehaushalt in der bodennahen Wasserschicht der Tiefsee
BODC	British Oceanographic Data Centre
Chl.a	Chlorophyll a
Cleanbench	Reinluftbank, ermöglicht staubarmes Arbeiten durch Filtration der Umgebungsluft
CTD	Conductivity-Temperature-Depth Sonde
DAA	Dissolved Amino Acids
DCAA	Dissolved Combined Amino Acids
DFAA	Dissolved Free Amino Acids
DHAA	Dissolved Hydrolyzable Amino Acids (aus Rücklösung)
DOC	Dissolved Organic Carbon
DON	Dissolved Organic Nitrogen

DSAA	Dissolved Swimmer Amino Acids
ECD	Electron Capture Detector
FID	Flammen Ionisations-Detektor
FMOC	9-fluorenylmethylchloroformate
GEBCO	General Bathymetric Chart of the Oceans
GFK	Glasfaser verstärkter Kunststoff
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
IfMK	Institut für Meereskunde Kiel
IGAC	International Global Atmospheric Chemistry project
IGBP	International Geosphere-Biosphere Programme
IHO	International Hydrographic Organization
IOC	Intergovernmental Oceanographic Commission (of Unesco)
JGOFS	Joint Global Ocean Flux Study
LOICZ	Land-Ocean Interactions in the Coastal Zone
M	mol/dm ³
MOM	Macromolecular Organic Matter
ME	Mercaptoethanol
MPA	Mercapto Propionic Acid
NABE	North Atlantic Bloom Experiment
NOA	Nordostatlantik
NPD	Nitrogen-Phosphorus Detector
OPA	Orthophthaldialdehyd
PAGES	Past Global Changes
PE	Polyethylen
PHAA	Particulate Hydrolyzable Amino Acids
POC	Particulate Organic Carbon
PON	Particulate Organic Nitrogen
PP	Primärproduktion
PVC	Polyvinylchlorid
RP	Reversed Phase
S.Chl.	Summe Chlorophyll = Chl.a + Phäopigmente
SEV	Sekundär Elektronen Vervielfacher
SHHAA	Swimmer Particulate Hydrolyzable Amino Acids
SPM	Suspended Particulate Matter
Stabw.	Standardabweichung
Std.	Standard
SuWa	"Superwasser": Reinstwasser, welches durch Umkehrosmose und nachfolgend durch Ionenaustauscherharze entionisiert sowie durch Aktivkohle-Filtration gereinigt wurde
swimmer	Zooplankton, welches aktiv in die Sinkstoffalle schwimmt
TC	Total Carbon
TDHAA	Total Dissolved Hydrolyzable Amino Acids
TEP	Total Extracellular Protein
THAA	Total Hydrolyzable Amino Acids (=DHAA + PHAA)
THF	Tetrahydrofuran
TIC	Total Inorganic Carbon
TPF	Total Particle Flux
WOCE	World Ocean Circulation Experiment

*„Der Mensch folgt den Gesetzen der Erde;
Die Erde folgt den Gesetzen des Himmels;
Der Himmel folgt den Gesetzen des Tao;
Das Tao folgt den Gesetzen seiner inneren Natur.“*

(Aus dem Tao Te Ching)

„Die Bewegung des Tao ist das Zurückkehren.“

(Lao-tsu)

(aus Capra 1984)

I EINLEITUNG

Was die chinesischen Weisen schon vor Jahrhunderten erkannten (z.B. Chuang-tzu in Yu-Lan 1958), daß nämlich das Wesen der Welt ein großer Kreislauf ist, das begreift auch die moderne Naturwissenschaft in zunehmendem Maß (z.B. Jantsch 1982, Capra 1984, Prigogine 1985). In einer immer schneller werdenden Welt, in der Entfernungen immer weniger eine Rolle spielen, ist die Entwicklung globaler Denkweisen von entscheidender Bedeutung für das Überleben der Menschheit. Dies gilt insbesondere für die *Natur*-Wissenschaften, die entscheidend zu dieser Entwicklung beigetragen haben. „Die das gesamte System Erde regulierenden interaktiven physikalischen, chemischen und biologischen Prozesse, die einzigartigen Umweltbedingungen als Voraussetzung für Leben, die in diesem System auftretenden Änderungen und die Beeinflussung durch menschliche Aktivitäten zu beschreiben und zu verstehen“ ist das erklärte Ziel des International Geosphere-Biosphere Programme (IGBP 1990).

Der globale Kohlenstoffkreislauf ist zentraler Bestandteil all dieser Fragen und daher vieldiskutierter Gegenstand aktueller Forschung (z.B. Longhurst 1991, Michaels et al. 1994, Francey et al. 1995). Eine neuere Abschätzung der globalen Kohlenstoffreservoirs und der sie verbindenden Flüsse findet sich bei Siegenthaler und Sarmiento (1993) und ist in Abb. 1 wiedergegeben.

Das mit Abstand größte Kohlenstoffreservoir stellt mit 38.000 Gt der tiefe Weltozean dar, der Kohlenstoff im wesentlichen in Form von anorganischem Hydrogencarbonat enthält; Landboden und Oberflächenozean enthalten schon nur noch weniger als 5 % dieser Menge, Atmosphäre, DOC und Landpflanzen stellen davon noch einmal die Hälfte. Von den die Reservoirs verbindenden Flüssen sind die größten der Wasseraustausch zwischen Oberflächen- und Tiefenozean, der CO₂-Austausch zwischen Oberflächenozean und Atmosphäre sowie der mit Photosynthese und Respiration der Landlebewesen verknüpfte CO₂-Transport. Der gegenüber den natürlichen Flüssen nur geringe anthropogene Einfluß äußert sich als zusätzlicher Eintrag in die Atmosphäre durch die Verbrennung fossiler Brennstoffe und durch Waldrodung. Diesem zusätzlichen Eintrag

von ca. 7 Gt/yr wirken eine verstärkte chemische Lösung von CO_2 im Oberflächenozean und eine verstärkte Photosynthese ("greening") der Landpflanzen aufgrund von Düngung durch die anthropogen freigesetzten Mengen von CO_2 und Stickstoffverbindungen entgegen.

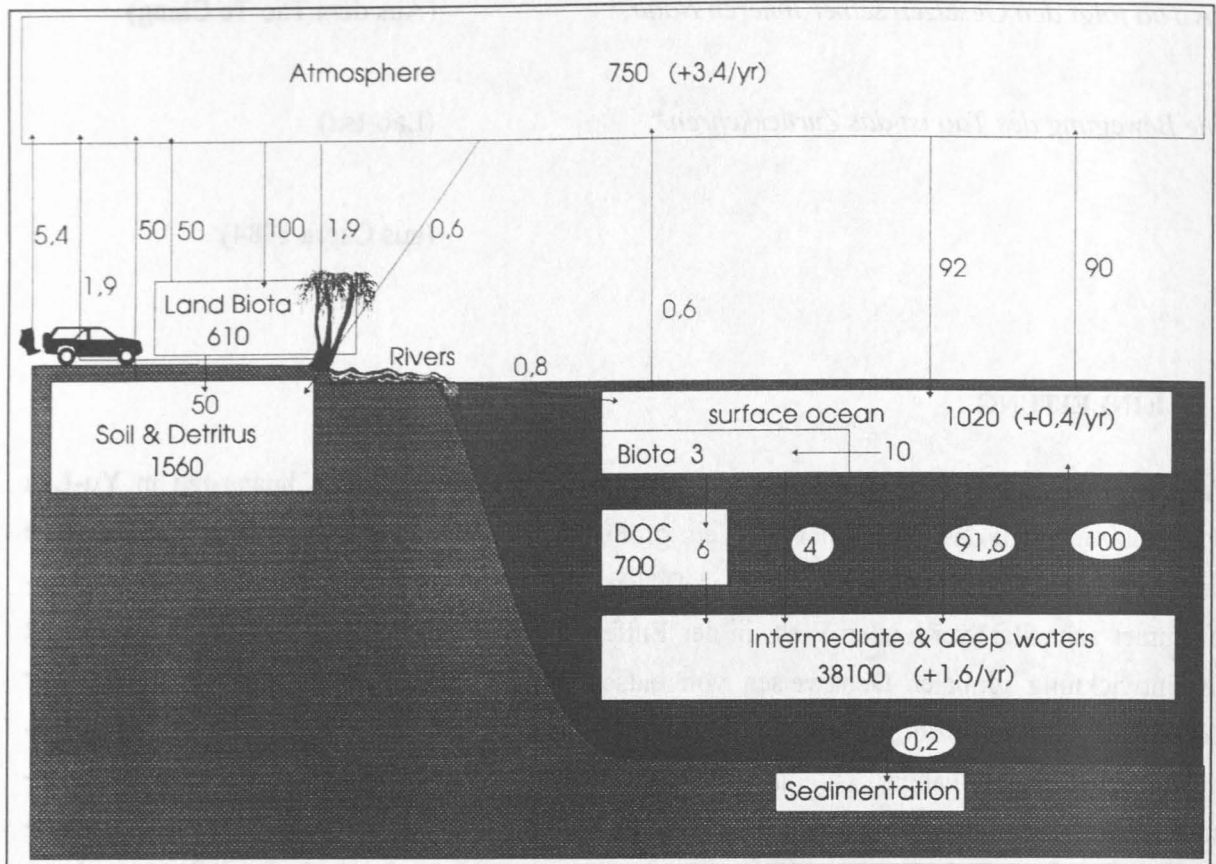


Abb. 1: Der globale Kohlenstoffkreislauf nach Siegenthaler und Sarmiento (1993). Die Reservoirs sind in Gt C angegeben, die Flüsse bzw. Zuwachsraten in Gt/yr. Anthropogene Einflüsse sind die Verbrennung fossiler Brennstoffe (5,4 Gt/yr) und das Abholzen der Wälder (1,9 Gt/yr). Das globale "greening" wird auf 1,9 Gt/yr geschätzt, die Respiration (jeweils 50 Gt/yr Boden und Landlebewesen) hebt sich mit der Photosynthese der Landpflanzen auf (100 Gt/yr). Der CO_2 -Austausch Ozean-Atmosphäre ist 90 bzw. 92 Gt/yr; die globale ozeanische Zirkulation transportiert 100 Gt/yr in den Oberflächenozean und 91,6 Gt/yr in die Tiefsee, eine Abschätzung, die anhand der gefundenen 10 % ΣCO_2 -Untersättigung des Oberflächenozeans gegenüber dem Tiefenozean aus dem berechneten Wert für "Neue Produktion" getroffen wurde. Durch Neue Produktion werden 10 Gt/yr in mariner Biomasse fixiert, davon werden 4 Gt/yr über Partikel exportiert und 6 Gt/yr landen im DOC-Pool. Die jährliche Sedimentationsrate ist mit 0,2 Gt/yr um 0,6 Gt/yr kleiner als der Eintrag durch Flüsse, daher wurde noch ein Transportweg Oberflächenozean-Atmosphäre-Landboden (0,6 Gt/yr) eingefügt, um den Kreis zu schließen.

Der Transport von in der Oberfläche durch biologische Prozesse gebundenem Kohlenstoff in den tiefen Ozean durch vertikalen Partikelfluß wird als "biologische Pumpe" bezeichnet. Er transportiert nach Siegenthaler und Sarmiento (1993) 2/3 der Menge, die durch passiven DOC-Export über die globale ozeanische Zirkulation in die Tiefsee gelangt. Die Charakterisierung und Quantifizierung der biologischen Pumpe in ihrer Abhängigkeit von chemischen, biologischen und physikalischen Prozessen ist ein zentrales Forschungsthema der internationalen Joint Global Ocean Flux Study (JGOFS), deren Ziele 1990 im Science Plan festgelegt wurden:

1. „To determine and understand on a global scale the processes controlling the time-varying fluxes of carbon and associated biogenic elements in the ocean, and to evaluate the related exchanges with the atmosphere, sea floor, and continental boundaries.
2. To develop a capability to predict on a global scale the response of oceanic biogeochemical processes to anthropogenic perturbations, in particular those related to climate change.

Ebenso wie der Ozean selbst ist auch JGOFS nicht isoliert, sondern steht in Zusammenhang mit anderen IGBP-Projekten, so z.B. an der Ozean-Atmosphären-Grenze mit IGAC, an den Kontinentalrändern mit LOICZ, am Meeresboden mit PAGES und über die globale Zirkulation mit WOCE.

Die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen des Kieler JGOFS-Projektes durchgeführt und beschäftigt sich mit der Charakterisierung des biogenen Partikelflusses durch Analyse von Aminosäuren in den beteiligten Partikeln.

Problemstellung und Ziele

Die Erforschung der biologischen Pumpe ist eng verknüpft mit der biologisch-chemischen Charakterisierung der durch sie transportierten Partikel. Für die chemische Analyse sind dabei die Aminosäuren besonders interessant, da durch sie schon ein relativ großer Teil der organischen Materie erfaßt wird (ca. 10-50 % des POC in 1000 m ist auf Aminosäurenkohlenstoff zurückzuführen), sie als Grundbausteine der Eiweiße mit allen biologischen Aktivitäten in der Wassersäule verknüpft sind und somit die Untersuchung biologisch-chemischer Prozesse der Bildung und des Abbaus von Partikeln ermöglichen.

Die Schwerpunkte der vorliegenden Arbeit sind im einzelnen:

1. Die Beschreibung saisonaler Veränderungen der biologischen Pumpe; hierzu lassen sich Fragen formulieren wie:
 - Welche Rückschlüsse läßt die Saisonalität in Aminosäuregehalt und -zusammensetzung auf das Geschehen in der Deckschicht zu? Ist die Aminosäurezusammensetzung der Sinkstoffe im offenen Atlantik dafür überhaupt variabel genug?
 - Wie ändern sich die saisonalen Signale im Vergleich der verschiedenen Beprobungstiefen?
 - Wovon ist die Saisonalität des vertikalen Aminosäuren-Transports abhängig?
 - Welche Korrelationen existieren zwischen den Aminosäuren und anderen biologisch-chemischen Meßgrößen im Fallenmaterial?

-
2. Die Beschreibung des biologischen Abbaus organischer Materie, ausgedrückt in der Änderung ihrer Zusammensetzung mit der Tiefe:
 - Wie verändern sich die Partikel durch Aminosäurenremineralisierung auf ihrem Weg durch die Wassersäule?
 - Wie schnell werden Aminosäuren remineralisiert?
 - Welche Aminosäuren bleiben nach der Remineralisierung übrig, wieviel werden im Sediment eingelagert?
 - Wie ändert sich der Remineralisierungsgrad saisonal?
 - Welche Informationen geben die Aminosäuren über die Zusammenhänge zwischen sinkenden und suspendierten Partikeln?
 3. Der regionale Vergleich der beprobten Stationen im Nordatlantik:
 - Wie sind die regionalen Unterschiede in der Aminosäuresedimentation?
 - Wie ändern sich die beobachteten saisonalen Abhängigkeiten im Vergleich zwischen den beprobten Klimazonen des Nordatlantiks (subtropisch, Übergangs- bzw. subarktisch)?
 - Geben die Aminosäuren Auskunft über regionale Unterschiede im biogenen Ursprung der sedimentierenden Partikel?
 4. Die Erstellung überregionaler Bilanzen:
 - Wieviel Aminosäuren werden durch vertikalen Transport von Partikeln aus der ozeanischen Deckschicht in die Tiefsee transportiert?
 - Welche Informationen sind im Sinne globaler Abschätzungen JGOFS-relevant?
 - Wie stellen sich die Beprobungsgebiete im globalen Vergleich dar?

II STAND DER FORSCHUNG

Aminosäuren in marinen Proben - Nachweismethoden

Die Analyse von Aminosäuren in marinen Proben wird schon seit den 60er Jahren durchgeführt (z.B. Tatsumoto et al. 1961); ein kurzer historischer Abriss findet sich bei Mintrop (1990) und soll hier nicht wiederholt werden. Im Prinzip gibt es zwei verschiedene Methoden der Aminosäurenanalyse, eine verwendet die Gaschromatographie und die andere die HPLC zur Auftrennung der individuellen Verbindungen.

Für die Gaschromatographie müssen die polaren und daher schwerflüchtigen Aminosäuren sowohl an der Amino- als auch an ihrer Säurefunktion derivatisiert werden, was oft eine komplizierte Prozedur mehrerer Derivatisierungsschritte erfordert. Meist erfolgt eine Perfluoracylierung der Aminofunktion mit anschließender Veresterung der Carboxylgruppe (MacKenzie und Tenaschuk 1974, 1979a, 1979b, Abe et al. 1981, Gerhardt et al. 1984, Labadarios et al. 1986, Liu 1989, Epstein und Kaine 1990). Vorteile birgt hier die Methode der Silylierung mit tert.-Butyldimethylsilylchlorid, welche beide funktionellen Gruppen in nur einem Reaktionsschritt derivatisiert (MacKenzie et al. 1987, MacKenzie 1990). Vorteil der gaschromatographischen Trennung ist ihre hohe Effizienz, die auch die Entwicklung Enantiomeren trennender Verfahren ermöglichte (z.B. Abe et al. 1981, Frank et al. 1982, Abdalla et al. 1987, Abe und Wasa 1989). Der Nachteil einer relativ geringen Nachweisempfindlichkeit bei split-injection und FID-Detektion kann durch On column-injection und Verwendung spezifischer Detektoren (ECD, NPD) überwunden werden (Liu 1989, Philpott und van der Merwe 1991).

Auch für die HPLC-Trennung müssen die Aminosäuren derivatisiert werden, um sie über UV-Absorption bzw. Fluoreszenz detektieren zu können. Dabei existieren eine Reihe verschiedener Derivatisierungsmethoden, z.B. mit FMOC (Garside et al. 1988, Haynes et al. 1991), mit Dansylchlorid (Price et al. 1992) oder klassisch mit Ninhydrin (Brückner et al. 1987). Weitgehend durchgesetzt hat sich die von Lindroth und Mopper (1979) eingeführte Derivatisierung mit Orthophthaldialdehyd (OPA) und Mercaptoethanol, welche auch in dieser Arbeit angewendet wird (z.B. Dawson und Liebezeit 1983, Dawson et al. 1985, Lee und Cronin 1984, Siebers und Winkler 1984, Gardner und John 1991, Wenck et al. 1991, Cowie und Hedges 1992a+b, Hubberten et al. 1994). Die Vorteile der OPA-Methode sind eine schnelle Ein-Schritt-Derivatisierung, wodurch sich die Methode gut automatisieren läßt (Wenck et al. 1991). Die Bildung fluoreszierender Derivate, welche sich noch in pmol-Mengen gut nachweisen lassen und ihre universelle Anwendbarkeit, z.B. zum Nachweis von primären Aminen im Oberflächenwasser (Wing et al. 1990). Auch die Trennung der Aminosäuren enantiomere gelingt mit der OPA-Methode bei Verwendung eines chiralen Thioalkohols (Buck und Krummen 1987).

Trotz, oder gerade wegen ihrer großen Verbreitung gibt es bei der HPLC-Analyse mit OPA-Derivatisierung beinahe ebenso viele Variationen, wie es Anwender gibt. Die Unterschiede liegen dabei in den konkreten chromatographischen Bedingungen, wie Zusammensetzung und Gradient des Laufmittels, Wahl der stationären Phase und der Zahl der analysierten Aminosäuren (z.B. Gardner und Miller 1980, Larsen und West 1981, Hogan et al. 1982, Jones und Gilligan 1983, Mintrop 1990, Keil und Kirchman 1991a, Cowie und Hedges 1992a+b). Diese Problematik wird im Methodischen Teil eingehend untersucht.

Aminosäuren in Lösung

Gelöste Aminosäuren sind in der marinen Umwelt eng mit dem Auf- und Abbau organischer Substanz verknüpft. Da Bakterien nur gelöste Stoffe inkorporieren können, bilden frei gelöste Aminosäuren (DFAA) eine wichtige Nahrungsgrundlage für Bakterien und decken etwa 20-50% ihres Stickstoffbedarfs (Suttle et al. 1991, Keil und Kirchman 1991b). Der größere Teil der aufgenommenen DFAA wird dabei in Bakterien-Biomasse eingebaut, der kleinere Teil wird respiriert. Die Aufnahme der DFAA durch Bakterien ist dabei nicht vollständig, hier stellt sich die Frage, ob die als DFAA bestimmten Aminosäuren wirklich "frei gelöst" sind (Dawson und Gocke 1978, Jørgensen und Søndergaard 1984). Frei gelöste Aminosäuren entstehen nicht nur durch die Aktivität von Bakterien freigesetzter exozellulärer Enzyme (Azam und Smith 1991), sie werden auch durch Phytoplankton abgegeben in Form von Exodaten (Jørgensen et al. 1980), die sich zum Teil im Oberflächenfilm anreichern (Carlucci et al. 1984). Unter Nitratlimitierenden Bedingungen können DFAA auch durch Phytoplankton wieder aufgenommen werden (Admiraal et al. 1984).

Azam und Smith (1991) beschreiben die enge symbiontische Beziehung zwischen Bakterien und Phytoplankton, in deren Folge es zur Bildung schnell sinkender Partikel kommt: Hiernach umgeben sich die Phytoplanktonzellen mit einem Mucus aus Aminosäuren-angereicherten Polysacchariden, welche einen idealen Lebensraum für Bakterien darstellen und von diesen besiedelt werden. Die Bakterien ernähren sich von den Phytoplankton-Exodaten und setzen dabei Ammonium frei, welches wiederum von den Phytoplanktonzellen aufgenommen wird. Mit wachsender Vermehrung des Phytoplanktons tritt zunehmend N-Limitierung auf, woraufhin die Phytoplanktonzellen weniger Aminosäuren ausscheiden. Unter N-Limitierung nehmen Bakterien auch Ammonium zur Deckung ihres Stickstoffbedarfs auf und treten damit nun in Konkurrenz zu den Phytoplanktonzellen, die daraufhin vermehrt Polysaccharid-Mucus bilden, der von den Bakterien nicht mehr verbraucht wird und so die Phytoplanktonzellen regelrecht zusammenklebt, bis diese als große Sinkstoffpartikel aus der oberen Wassersäule herausfallen.

Im vertikalen Profil werden oben generell mehr gelöste Aminosäuren gefunden als unten, hier findet auch der größte Umsatz durch heterotrophe Bakterien statt (Williams et al. 1976). Lee und Bada (1977) fanden im Oberflächenbereich ca. 200 nM (Sargassomeer) bzw. 400-500 nM

(Pazifik) Aminosäuren, in Tiefen unterhalb 500 m nur ca. 100 nM, dabei blieb die Konzentration frei gelöster Aminosäuren (DFAA) annähernd konstant bei 20-40 nM. Der Anteil frei gelöster Aminosäuren an der Gesamtmenge gelöster Aminosäuren liegt zwischen 2 und 20 % (Mintrop 1990, Carlucci et al. 1991).

Nach Hubberten et al. (1994, 1995) nimmt die Konzentration gelöster Aminosäuren exponentiell mit der Tiefe ab, dabei werden in Tiefen größer als 1000 m gelöste Aminosäuren vorwiegend in der Fraktion schwer abbaubarer Huminstoffe gefunden. Zuweilen treten DFAA-Maxima auch unterhalb der euphotischen Schicht auf, was mit vermehrter Zooplanktonaktivität zusammenfällt (Poulet et al. 1991).

Aminosäuren im Sediment

Die im Sediment gefundenen Gehalte liegen deutlich unter den in frischeren marinen Partikeln, nämlich bei einigen $\mu\text{mol/g}$ Trockengewicht, z.B. 0,2-2 $\mu\text{mol/g}$ im Panamabecken (Kawahata und Ishizuba 1993). In tieferen Sedimentschichten werden exponentiell immer geringere Aminosäuregehalte festgestellt (Henrichs und Farrington 1987, Cowie und Hedges 1992b, Henrichs 1992). Die Zusammensetzung der Aminosäuren im Sediment ist sehr konstant und der Zusammensetzung von Sinkstoffen und Wassersäule ähnlich (Jørgensen et al. 1980, Montani und Okaichi 1985). Sie wird bestimmt durch die Hauptkomponenten asp, glu, gly, ser, ala und in anoxischen Sedimenten auch β -Glutarsäure. Die Zusammensetzung ändert sich auch mit zunehmendem Remineralisierungsgrad in tieferen Sedimentschichten kaum (Henrichs und Farrington 1987, Henrichs 1992).

Ein wichtiger Bestandteil des Sediments für die Remineralisierung sedimentärer Aminosäuren durch Bakterien ist das Porenwasser, das mit Konzentrationen im mikromolaren Bereich (z.B. Burdige und Martens 1990, Mintrop 1990) nur einen kleinen Teil des gesamten Sediment-Aminosäuregehalts ausmacht, das jedoch vergleichsweise variabel in Menge und Zusammensetzung auf saisonale Änderungen reagiert (Mintrop und Duinker 1994). Dies hängt zusammen mit einer durch frischen Phytodetritus erhöhten Aktivität der benthischen Mikrofauna, in deren Folge zunächst der labile Kohlenstoffanteil rasch remineralisiert wird (Poremba 1994) und bei der das Porenwasser als Vermittler zwischen Bakterien und Sedimentpartikeln eine entscheidende Rolle spielt.

Folge der Remineralisierung im Sediment ist unter anderem die Bildung von non-Protein Aminosäuren. Hier wird vorwiegend β -Glutarsäure in höherer Konzentration gefunden (Henrichs und Farrington 1987, Burdige und Martens 1990), vor allem in anoxischen Sedimenten (Buscail et al. 1990), da β -Glutarsäure durch Sulfatreduzierende Bakterien gebildet wird (Stanley et al. 1987).

Aminosäuren im SPM

Aminosäuren bilden einen wichtigen Bestandteil suspendierter Partikel (SPM), sie machen zwischen 20 und 50 % ihres organischen Kohlenstoffs aus (Lee und Cronin 1982, Müller et al. 1986). Die Konzentration der Aminosäuren im SPM ändert sich in der Vertikalen, wobei die größten Konzentrationen an der Oberfläche gefunden werden, z.B. 350 nM (Pazifik, Lee und Cronin 1984), bis 1,4 μ M (Antarktik und Arktik, Hubberten et al. 1995). In den obersten Zentimetern der Wassersäule erfolgt eine Anreicherung der SPM-Aminosäuren in der dünnen Oberflächenschicht (surface microlayer) um bis zu einer Größenordnung, was auf aminosäurehaltige, oberflächenaktive Polymere zurückgeführt wird (Henrichs und Williams 1985).

Die Zusammensetzung der SPM-Aminosäuren unterscheidet sich nur wenig von der anderer Partikel (Lee et al. 1983, Montani und Okaichi 1985). Hubberten et al. (1995) fanden jedoch signifikante Unterschiede zu den gelösten Aminosäuren. Hier fiel besonders die Anreicherung der gelösten Huminstoff-Fraktion mit Glycin gegenüber der Zusammensetzung des SPM auf. Liebezeit und Bölder (1986) konnten im Oberflächenbereich (bis 150 m) antarktischer Gewässer SPM-Partikel mittels Cluster-Analyse zu Gruppen mit statistisch signifikant unterschiedlicher Aminosäurezusammensetzung zusammenfassen.

Müller et al. (1986) fanden südlich und nördlich der Polarfront im Antarktischen Oberflächenwasser unterschiedliche SPM-Aminosäuregehalte, die mit einem Wechsel der dominierenden Planktonart zusammenfielen (Sprunghafte Zunahme des Diatomeenanteils südlich der Polarfront). Die Zusammensetzung der SPM-Aminosäuren änderte sich hierbei nur wenig, zeigte aber signifikante Unterschiede zu der Zusammensetzung in Sinkstoffen dieser Region, die einen erhöhten Anteil an Glycin und den Hydroxyl-Aminosäuren Serin und Threonin zeigten.

Die relative Anreicherung des SPM mit Glycin wurde auch von Hubberten et al. (1995) beobachtet und wird mit der Anreicherung von schwerer abbaubaren, strukturbildenden Komponenten (Hartschalen, Zellwände, Chitinhaltiges Material) mit der Tiefe in Zusammenhang gebracht. Lee und Cronin (1984) fanden erstens die Variabilität der SPM-Aminosäurezusammensetzung größer als die Variabilität in den Sinkstoffen und zweitens eine Anreicherung von Serin und Glycin mit der Tiefe. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß bei der SPM-Filtration auch lebende Zellen mit erfaßt werden, deren Zellinhalt sich in seiner Aminosäurezusammensetzung je nach den jeweiligen Lebensbedingungen (N-Streß, C-Streß, Tag-Nacht Rythmus) ändern kann, wie Flynn et al. (1994) an Dinoflagellaten nachgewiesen haben.

Aminosäuren in Sinkstoffen

Nach Lee und Cronin (1982) sinken nur 10% der primär produzierten Aminosäuren unter 50 m Tiefe, nur 0,5 % der Primärproduktion werden in 1250 m gefangen (Lee et al. 1983). Die starke

Abnahme des Aminosäurenflusses mit der Tiefe resultiert aus der relativ zum gesamten organischen Kohlenstoff bevorzugten Remineralisierung der Aminosäuren (Cowie und Hedges 1992b) durch Bakterien (Azam und Smith 1991) und Zooplankton (Lampitt 1992).

Die Höhe des Aminosäurenflusses ist dabei in erster Linie gekoppelt an den durch die biologische Produktion an der Oberfläche hervorgerufenen Partikelfluß (Ittekkot et al. 1984a). Hierin zeigen sich saisonale Effekte wie etwa die Veränderung der planktischen Zusammensetzung (Ittekkot 1984a und 1984b, Haake et al. 1993), die Änderung klimatischer Bedingungen, z.B. die stark Monsun geprägte biologische Produktion im Arabischen Meer (Haake et al. 1992), die saisonale Änderung atmosphärisch-terrigen Einträge (Cowie und Hedges 1992b) und die Änderung von Resuspensions-Einträgen, z.B. durch verstärkte Konvektion während des Winters in küstennahen Gewässern des Mittelmeeres (Buscail et al. 1990).

Die Aminosäurezusammensetzung der Sinkstoffpartikel wird allgemein als relativ konstant angesehen (Lee und Cronin 1984, Montani und Okaichi 1985, Müller et al. 1986, Cowie und Hedges 1992b, Haake et al. 1992). Trotzdem finden sich saisonale Unterschiede, vor allem in den relativen Verhältnissen einzelner Aminosäuren. So wird von Müller et al. (1986) und Ittekkot et al. (1984a) das Verhältnis asp/gly zur Unterscheidung zwischen mehr silikathaltigem und mehr kalkhaltigem Material verwendet, da nach Degens (1976) saure Aminosäuren bei der Karbonatschalenbildung eine Rolle spielen. Das Verhältnis asp/bala bzw. glu/gaba wird von Haake et al. (1993) als Maß für den Remineralisierungsgrad der Partikel herangezogen, welcher sich in Zeiten hoher Produktion und hohen Partikelflusses verringert.

Im Trend mit zunehmender Tiefe fanden Lee und Cronin (1982) die Aminosäurezusammensetzung sinkender Partikel weniger variabel, Cowie und Hedges (1992b) bestimmten eine relative Zunahme von non-Protein Aminosäuren, Müller et al. (1986) sowie Lee und Cronin (1984) stellten die relative Anreicherung von polaren Aminosäuren (ser, thr, gly) im Zusammenhang mit der Anreicherung von Hartschalen im partikulären Material fest.

Aus dem Untersuchungsgebiet dieser Arbeit (Nordostatlantisches Becken) wurden bisher keine Aminosäuredaten aus Sinkstoffpartikeln veröffentlicht.

III METHODISCHER TEIL

In diesem Kapitel werden die einzelnen Schritte der Datenerstellung von der Probennahme bis zur Auswertung der Analysen vorgestellt. Die Reihenfolge richtet sich nach der Reihenfolge, in der die Schritte abgearbeitet wurden.

III.1 Probennahme

Der Export mariner Partikel aus der ozeanischen Deckschicht in tiefere Wasserschichten bis hinab zum Meeresboden ist einer der wesentlichen Transportwege des ozeanischen Stoffkreislaufs. Die Charakterisierung und Bilanzierung dieses Partikeltransportprozesses ist zentraler Forschungsschwerpunkt des internationalen JGOFS-Programmes. Die Beprobung sinkender Partikel erfolgt weltweit mit Hilfe von Sinkstoffallen, der einzigen hierzu verfügbaren Technik. Die hier beschriebene Aminosäuren-Analyse erfolgte im wesentlichen aus dem im Kieler JGOFS-Programm gewonnenen Sinkstoffallenmaterial, daher sind die Probennahme und -aufarbeitung der Sinkstoffallenproben im folgenden eingehend beschrieben.

Tabelle 1: Teilnahme an JGOFS-Expeditionen zur Probenahme im Rahmen dieser Dissertation

Expedition	Zeitraum	Wasser, SPM	Sediment	Verankerung	
				ausgelegt	aufgenommen
METEOR 21-3	09.05.-02.06.92	x	x	L2 92 B L3 92	
METEOR 21-6	26.07.-31.08.92	x	x		L2 92 A ¹
KELDYSH	18.05.-02.06.93				L2 92 A + B L3 92
METEOR 26-1	24.08.-26.11.93	x	x	L1 93 L2 93 L3 93	
VALDIVIA 144-2	21.05.-11.06.94			L3 94	L3 93
VALDIVIA 145-1	12.06.-29.06.94			L2 94	L2 93
POSEIDON 209-2	07.07.-27.07.95			L3 95	L3 94

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Proben auf verschiedenen Schiffsexpeditionen gewonnen. Alle durchgeführten Expeditionen dienten primär dem Ausbringen bzw. Bergen der verschiedenen JGOFS-Verankerungen (L1, L2, L3). Neben der Untersuchung sedimentierender Partikel wurden auch zwei „Endglieder“ des Partikelexportweges, die wässrige Lösung sowie das Sediment am Meeresboden verschiedentlich beprobt. Die einzelnen Fahrten sind in Tabelle 1 aufgeführt.

¹ mißglückt

III.1.1 Untersuchungsgebiete und Beprobungsstrategie

Das Untersuchungsgebiet dieser Arbeit liegt im Nordatlantischen Ozean, östlich des Mittelatlantischen Rückens zwischen 30 und 60 °N. Die Beprobung erfolgt entsprechend der Empfehlung des "JGOFS Science Plan" (1990) im wesentlichen auf 3 Langzeitstationen (L1-L3) entlang 20°W (Abb. 2).

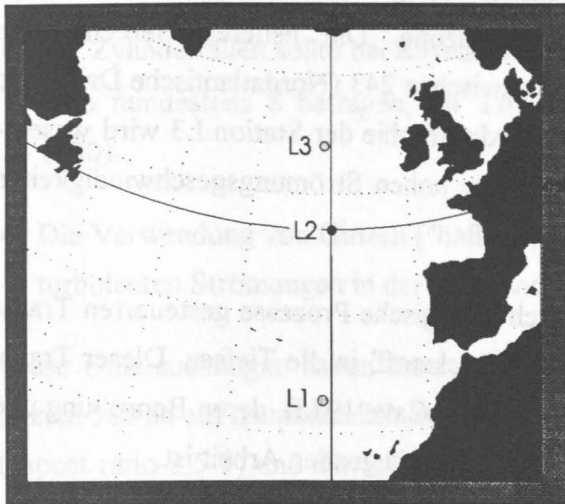


Abb. 2: Karte des Untersuchungsgebietes von JGOFS-Kiel. L1-L3 sind die Positionen der jährlich neu ausgelegten Langzeitverankerungen.

Mit den Stationen L1-L3 werden drei unterschiedliche Klimazonen des Nordatlantiks beprobt, die sich hinsichtlich hydrographischer und biologisch-produktiver Bedingungen charakteristisch unterscheiden. Dadurch werden Erkenntnisse gewonnen, wie sich die unterschiedlichen Bedingungen auf den Export mariner Partikel in die Tiefe auswirken. JGOFS-Kiel erforscht so die "biologische Pumpe" unter drei verschiedenen klimatischen Rahmenbedingungen:

Station L1 (33°N-22°W) im zentralen Kanarenbecken beprobt den subtropischen Nordatlantik. Hier werden im wesentlichen oligotrophe Bedingungen mit stabilen Deckschichten und geringer winterlicher Durchmischung (ca. 100 m) bei relativ schwach ausgeprägtem Jahresgang angetroffen (Ducklow und Harris 1993). Hydrographisch liegt die Station im östlichen Teil des Subtropenwirbels, der sein Wasser überwiegend aus dem Azorenstrom bezieht (Müller und Siedler 1992); die Haupt-Strömungsrichtung in der Oberfläche ist daher nach Südosten gerichtet. Die jährliche Primärproduktion liegt bei 137 gC/m²yr (Sathyendranath et al. 1995).

Station L2 (47°N-20°W) ist die JGOFS-Hauptstation im Westeuropäischen Becken und liegt im Übergangsbereich zwischen subtropischem und subarktischem Atlantik. Die Oberflächenhydrographie ist vor allem geprägt durch hohe mesoskalige Variabilität aufgrund sich teilweise überlagernder Wirbelfelder (Robinson et al. 1993), die aus dem Übergang zwischen Subtropenwirbel und Nordatlantischer Drift hervorgehen. Strömungsrichtung und -geschwindigkeit sind deshalb hier sehr variabel (Krauss und Meincke 1982, Krauss 1986, Sy et al. 1992), das Oberflächenwasser ist jedoch vergleichsweise stagniert, da keine einheitliche Drift in eine bestimmte Richtung vorliegt (Pingree 1993). Die winterliche Durchmischung erreicht etwa 300 m Tiefe. Die biologische Produktivität, gemessen als jährliche Primärproduktion, nimmt im Nordatlantik von Süden nach Norden zu und wird von Platt et al. (1991) für die Nordatlantische Übergangszone auf ca. 189 gC/m²yr berechnet. Diese Schätzungen sind jüngst nach einem verfeinerten Modell mit mehr

kleinräumiger Auflösung korrigiert worden auf $243 \text{ gC/m}^2\text{yr}$ für die Nordostatlantische Übergangszone im Bereich der Nordatlantischen Drift (Sathyendranath et al. 1995).

Die Station L3 liegt im Grenzbereich zwischen Übergangs-Atlantik im Bereich der Nordatlantischen Drift und subarktischen Gewässern. Sie ist durch hohe winterliche Durchmischung (bis etwa 500 m - Podewski und Link 1994) und stark ausgeprägte Frühjahrsblüten (Ducklow und Harris 1993) gekennzeichnet. Die jährliche Primärproduktion beträgt nach Platt et al. (1991) $319 \text{ gC/m}^2\text{yr}$, danach liegt L3 in der subarktischen Klimazone. Die neueren Berechnungen (Sathyendranath et al. 1995) ergeben für L3 einen Wert zwischen 243 (Nordatlantische Drift) und $307 \text{ gC/m}^2\text{yr}$ (subarktische Gewässer). Die Oberflächenhydrographie der Station L3 wird wesentlich beeinflusst durch die Nordatlantische Drift mit teilweise hohen Strömungsgeschwindigkeiten in überwiegend nordöstlicher Richtung (Kauss 1986).

Ziel der Untersuchungen ist die Beschreibung des durch biologische Prozesse gesteuerten Transports von Elementen, insbesondere von Kohlenstoff und Stickstoff, in die Tiefsee. Dieser Transport erfolgt im wesentlichen über schnell sinkende Partikel (McCave 1975), deren Beprobung und Analyse zentraler Schwerpunkt in JGOFS und Grundlage der vorliegenden Arbeit ist.

Ergänzend zur Beprobung der Sinkstoffe wurden auch die Wassersäule und das unterliegende Sediment beprobt, um eine umfassendere Beschreibung des Vertikaltransportes inklusive seiner Endglieder zu ermöglichen. Die Beprobung des Sediments erfolgte ebenfalls in den oben beschriebenen Klimazonen, um einen Eindruck über die räumliche Variabilität des sedimentären "records" der beprobten Vertikalflüsse zu gewinnen. Die Wassersäule wurde vertikal beprobt an der JGOFS-Hauptstation L2. Ziel war dabei, die kurz- und mittelfristige zeitliche Variabilität in der oberen Wassersäule zu erfassen.

III.1.2 Die Beprobung sinkender Partikel mit Hilfe von Sinkstoffallen

Zur Erfassung des vertikalen Partikelflusses wurden international bereits sehr unterschiedliche Typen von Sinkstoffallen eingesetzt (vgl. Übersicht in Knauer u. Asper 1989). Dabei stellte sich in systematischen Untersuchungen heraus, daß Form und Gestalt der Sinkstoffallen großen Einfluß auf die Menge gefangener Partikel haben können. Hierzu lassen sich verschiedene allgemeine Aussagen formulieren (vgl. Knauer u. Asper 1989):

- Durch Fallen mit kleiner Öffnung und großem Volumen wird der Vertikalfluß in der Regel überbestimmt.
- Für den Aufbau eines gleichmäßigen Strömungsfeldes in und um die Falle sollte dieselbe achsensymmetrisch gebaut sein.

- Entscheidend für das Fallenfangverhalten ist das Vorhandensein einer strömungsberuhigten Zone in der Falle. Dieses hängt ab von der Reynoldszahl ($R_t = uD/v$, u =Stömungsgeschwindigkeit an der Fallenöffnung, D =Außendurchmesser der Fallenöffnung, v =kinematische Viskosität = Verhältnis Viskosität/Dichte des umgebenden Wassers) und der Fallenform, welche sich mit dem "aspect ratio" ($A=H/D$, D =Innendurchmesser der Fallenöffnung, H =Höhe der Falle) beschreiben läßt.
- Für Zylinderfallen sollte bei Reynoldszahlen bis 20.000 ($\approx u=20$ cm/s bei $D=10$ cm) das aspect ratio mindestens 8 betragen, für Trichterfallen sollte A zwischen 2 und 3 liegen (Gardner 1980).
- Die Verwendung von Gittern ("baffles") an der Trichteröffnung vermindert die Ausbildung von turbulenten Strömungen in der Falle und verbessert so die Fangeffizienz.

Diese Untersuchungen haben dazu geführt, daß sich die Verwendung von Sinkstoffallen in den letzten Jahren auf hauptsächlich zwei Typen beschränkt hat, nämlich auf die einfache Zylinderfalle (aspect ratio 2,5-9) und die Trichterfalle (aspect ratio 1,3-2) (z. B. Buessler 1991, Buessler et al. 1994, v.Bodungen et al. 1991, Hedges et al. 1993, Wakeham et al. 1993, Gardner et al. 1983, Newton et al. 1994, Wefer and Fischer 1993, Cochran 1993, Honjo 1992). Diese beiden Typen scheinen sich dem "wahren" Partikelfluß am besten anzunähern. Die Trichterfalle hat gegenüber der Zylinderfalle den Vorzug, daß sich das Probenmaterial in einer handlichen Flasche akkumuliert und so auch bei großer Sammelfläche leicht aufzuarbeiten ist.

III.1.2.1 Die "Kiel Sediment Trap"

Die Kieler Sinkstoffalle wurde in den Jahren 1985-91 in Zusammenarbeit mit der Firma Salzgitter Elektronik im Institut für Meereskunde in Kiel (IfMK) entwickelt und ist z.Zt. käuflich zu erwerben bei der Firma Aquatech, Kiel. Abb. 3 zeigt die "Kiel Sediment Trap" während des Auslegens mit METEOR im Sommer 1992. Eine genaue technische Beschreibung findet sich bei Kremling et al. (eingereicht); hier sollen nur die wesentlichen Merkmale aufgeführt werden:

Die "Kiel Sediment Trap" ist eine Trichterfalle mit einem aspect ratio von 1,64 (Trichterhöhe: 1313 mm, Trichteröffnung: 800 mm Ø). Der Verjüngungswinkel beträgt 34°. Auf die Trichteröffnung ist ein abnehmbares Honigwabengitter montiert. Die Höhe des Gitters beträgt 120 mm bei einem Zelldurchmesser von 20 mm (aspect ratio einer Zelle: 6). Der Trichterausgang führt in den Probenteller, der bis zu 21 Probenflaschen aufnehmen kann. Eine programmierbare Elektronik steuert die Drehung des Probentellers über einen hoch übersetzten Elektromotor.



Abb. 3: Die "Kiel Sediment Trap" bei der Auslegung mit METEOR im Sommer 1992 (Reise 21-6), hier mit Hahnepot-Aufhängung für den Einsatz als driftende Sinkstoffalle

Vorbereitung).

Die Kieler Falle wurde speziell für die Analytik von organischen Spurenstoffen und Spurenelementen entwickelt. Die verwendeten Materialien (GFK-Trichter, PE-Flaschen, Teflon-/PVC-Drehteller) entsprechen den hohen Anforderungen an Kontaminationsarmut für die Analyse im Spurenbereich. Dies zeigen die gemessenen Blindwerte (Kremling et al. eingereicht).

Ein wichtiges Merkmal der "Kiel Sediment Trap" ist die spezielle Konstruktion des Drehtellers. Die Probenflaschenhalterungen werden hierbei über Federn mit ihrer Teflon-Dichtfläche gegen den Gleitring des Tellers gepreßt und die Probe in der Flasche gegen das umgebende Meerwasser isoliert. Der Austausch zwischen Meerwasser und Probelösung wird hierdurch im wesentlichen auf die programmierte Sammelperiode der Probe beschränkt. Auf diese Weise wird der Proben-Überstand nahezu komplett zurückgehalten und kann in die Flußberechnung der einzelnen Komponenten mit einbezogen werden (Kremling et al. eingereicht, Lundgreen et al. in

III.1.2.2 Probenvergiftung

Bei einer Gesamt-Verankerungsdauer von ca. 1 Jahr und einer Sammelzeit zwischen 1 und 4 Wochen befinden sich die Partikel die meiste Zeit in den verschlossenen Probenflaschen. Um sinnvolle Aussagen über den Partikelfluß des jeweiligen Sammelzeitraumes zu gewährleisten, sollten sich die Proben während dieser Lagerung nicht oder nur möglichst wenig verändern. Ziel einer Probenvergiftung muß daher die effektive Verhinderung mikrobieller und chemischer Umsetzungen des partikulären Materials in der Probenflasche sein. Zu diesem Zweck werden international eine Reihe verschiedener Substanzen eingesetzt, einige häufig verwendete Vergiftungsmittel sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Die Wahl des Vergiftungsmittels ist abhängig von der jeweiligen Fragestellung und von den Anforderungen an Kontaminationsarmut, Unversehrtheit der Partikel, chemische Reaktivität, Toxizität und Selektivität des Vergiftungsmittels. Die wirksame Konzentration ist die minimal erforderliche Konzentration, bei der die mikrobielle Aktivität auf 1 % des Ausgangswertes sinkt.

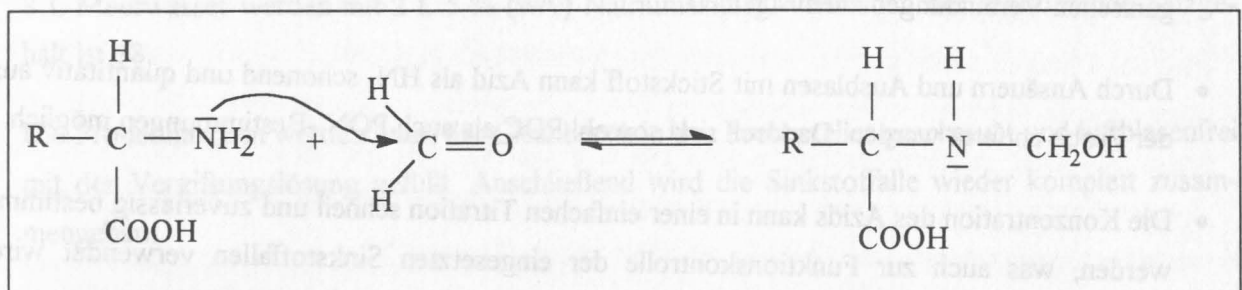
Eine hochkonzentrierte Salzlake verhindert die mikrobielle Umsetzung des partikulären Materials nur zu einem geringen Teil und ist daher für die Konservierung von Proben in einer Langzeitverankerung nicht geeignet. Antibiotika wirken meist selektiv auf bestimmte Organismengruppen (z.B. Bakterien) und lassen andere unbehelligt (z.B. Zooplankter). Außerdem wird mit Antibiotika

der Probe Kohlenstoff zugeführt, was die POC-Bestimmung verkompliziert. Quecksilberchlorid ist zwar C-frei und schon in geringen Mengen sehr effektiv, jedoch wegen seines hohen Gehalts an Spurenmetallen (z.B. Zn, Cd, Cu) für die Spurenelementanalytik erst nach aufwendiger Reinigungsprozedur geeignet.

Tabelle 2: Häufig verwendete Vergiftungsmittel für die Konservierung von Sinkstoffallenproben (vgl. Knauer u. Asper 1989)

Gift	Wirksame Konz. ¹	Effektivität	Eigenschaften
Formalin	37 mM	sehr effektiv	härtet Zellen, bindet Proteine, enthält C _{org} , pH-Einstellung nötig, N _{org} -Kontamination wahrscheinlich, zieht swimmer an
Hg ₂ Cl ₂	180 µM	höchst effektiv	Kontamination durch Spurenmetalle, fällt in SH-haltigen Gewässern aus, Redoxzustand in der Falle kann sich ändern
NaN ₃	3-5 g/dm ³	effektiv im Feldversuch	kein C _{org} -Eintrag, Puffereigenschaften, relativ hohe Einsatzkonzentration nötig (1 % w/v)
Salz	>100 g/dm ³	kaum effektiv	erzeugt Dichtegradient, vermindert turbulente Durchmischung, erhöht die Carbonat-Lösung
Antibiotika	>2-3 g/dm ³	nicht effektiv	keine allgemeine Wirksamkeit

Formalin ist chemisch sehr reaktiv; es verändert die Struktur von Zellmembranen, die Planktonorganismen werden sozusagen gehärtet, was die Artenbestimmung unter dem Mikroskop erleichtert. Aus diesem Grund und wegen seiner hohen Toxizität für marine Lebewesen wurde Formalin für die Konservierung der 500 m-Fallen des Kieler JGOFS (planktologisches Teilprojekt) verwendet. Für die Bestimmung organischer Verbindungen ist Formalin wegen seiner hohen Reaktivität nicht geeignet. So reagiert Formalin beispielsweise mit Aminosäuren zum Hydroxymethylderivat (Reaktion 1)



Reaktion 1: Hydroximethylierung von Aminosäuren durch Formaldehyd

¹ Aus Lee et al. 1992

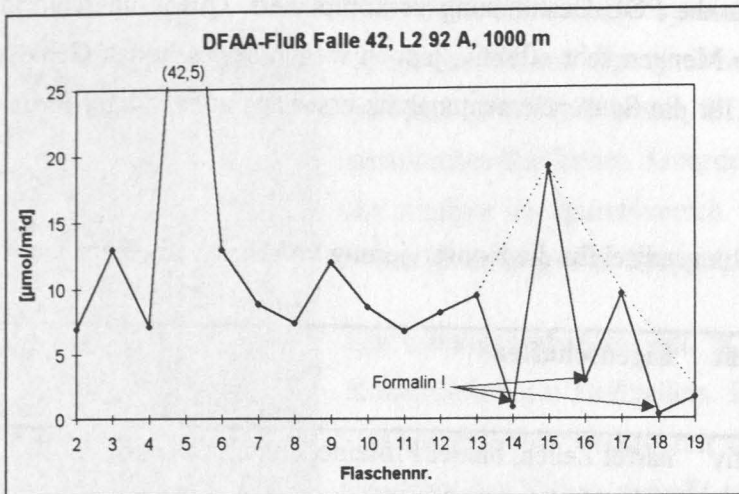


Abb. 4: Formalin bedingte DFAA-Abnahme im Überstand von Falle 42, Flaschen 14, 16, 18

Diese Reaktion ist Grundlage der Aminosäuren-Titration nach Sørensen (Aebi 1965). Die Effektivität der Reaktion zeigte sich in der Verankerung L2 92 A, Falle 42, wo Flasche 14, 16 und 18 zum Test mit Formalin vergiftet waren. Die Konzentration an frei im Überstand gelösten Aminosäuren (DFAA) ist in diesen Flaschen um ca. 90 % geringer als in 15, 17, 19 (Abb. 4).

Die chemischen Analysen wurden in mit 10 g/dm^3 Natriumazid vergifteten Proben durchgeführt. Natriumazid verhindert die aerobe Respiration durch Blockierung bestimmter Cytochrom-Enzyme (Keilin 1936, Stannard und Horrecker 1948, Robertson und Boyer 1954, Wever et al. 1975, Smith et al. 1977). Anaerobe Bedingungen treten in den Verankerungstiefen im Nordatlantik nicht auf. Lee et al. (1992) bestimmten die mikrobielle Aktivität nach Azidzugabe von 10 g/dm^3 im Laborversuch zu 5 % des Ausgangswertes. Im Feldversuch zeigte sich jedoch schon eine Konzentration von nur $3\text{--}5 \text{ g/dm}^3$ als wirksam, d.h. Reduzierung auf unter 1 % der Ausgangsaktivität. Die Verwendung von Natriumazid zur Probenvergiftung birgt für die chemischen Analysen des partikulären Materials eine Reihe von Vorteilen:

- Die Kontamination mit Spurenelementen durch käuflich erwerbbares* Natriumazid ist trotz der eingesetzten, relativ hohen Konzentration von 1 % (w/v) so gering, daß eine sinnvolle Spurenelement-Analyse im partikulären Material möglich ist.
- Natriumazid verhält sich unter den auftretenden Bedingungen gegenüber den untersuchten organischen Verbindungen chemisch inert.
- Durch Ansäuern und Ausblasen mit Stickstoff kann Azid als HN_3 schonend und quantitativ aus der Probe entfernt werden. Dadurch sind sowohl POC als auch PON -Bestimmungen möglich.
- Die Konzentration des Azids kann in einer einfachen Titration schnell und zuverlässig bestimmt werden, was auch zur Funktionskontrolle der eingesetzten Sinkstofffallen verwendet wird (Lundgreen et al. in Vorbereitung).

* Fluka GmbH, Neu-Ulm

III.1.2.3 Vorbereitung der Sinkstoffalle auf die Probennahme

Reinigung

Für den Nachweis von Spurenstoffen im Sinkstoffallenmaterial ist eine kontaminationsarme Probennahme zwingend erforderlich. Voraussetzung hierfür ist die sorgfältige Reinigung der Geräte. Hierzu wird die Falle in ihre Einzelteile (Wabengitter, Trichter, Probenteller, Motor u. Elektronik) zerlegt, welche separat gereinigt werden. Die Reinigung besteht aus 3 jeweils 1-2 tägigen Bädern:

1. Mucosal (Detergentien-Reinigungsbad)
2. Salzsäure (ca. 0,4 %)
3. Salpetersäure (ca. 0,4 %)

Das Wabengitter wird bei der Erstreinigung noch zusätzlich mechanisch mit einer Flaschenbürste gereinigt. Anschließend werden die Geräte gründlich mit SuWa gespült und in PE-Folie verpackt. Die Einzelteile des Probentellers werden vor dem Zusammenbau im Reinluftlabor auf Beschädigungen überprüft. Motor und Elektronik werden auf ihre Funktion überprüft und die Dichtungen werden erneuert. Der Zusammenbau der sauber verpackten Einzelteile erfolgt erst an Bord kurz vor dem Einsatz der Fallen.

Ansetzen der Azid-Lsg.

Um den Lösungsdruck auf die Partikel während der *in situ*-Lagerung in der geschlossenen Probenflasche zu minimieren, werden die Probenflaschen vor dem Verankern mit Meerwasser aus den entsprechenden Fallentiefen gefüllt, welches einen Tag zuvor mit Hilfe von 12 L GoFlo-Schöpfern gewonnen wurde. Ein Zusatz reinen Natriumazids mit der angestrebten Endkonzentration von 1 % (w/v) würde den Salzgehalt auf 45 erhöhen. Der dadurch erzeugte Dichtegradient zum umgebenden Meerwasser könnte ein Hineinfallen leichterer Partikel verhindern; Partikel mit nur geringfügig höherer Dichte als die von Meerwasser würden sich demnach an der Dichtegrenzfläche im Trichterhals sammeln. Das Meerwasser wird daher um 20 % mit SuWa/ NaN_3 verdünnt:

8 L Meerwasser werden mit 2 L 5 % (w/v) Natriumazidlsg. vermischt, der resultierende Salzgehalt ist 38.

Die Probenflaschen werden unter der Cleanbench in den Probenteller geschraubt und luftblasenfrei mit der Vergiftungslösung gefüllt. Anschließend wird die Sinkstoffalle wieder komplett zusammengebaut.

Programmierung

Die Programmierung der Fallenelektronik bildet den letzten Schritt in der Kette der Einsatzvorbereitungen. Sie erfolgt über einen seriell angeschlossenen Laptop-Computer. Die programmierten

Sammelzeiträume werden dabei so gewählt, daß Zeiten mit zu erwartenden Sedimentationsereignissen höher auflösend beprobt werden. Meist wurde im Frühjahr und Herbst in 14-Tage-Intervallen beprobt, im Winter betrugen die Sammelzeiträume der einzelnen Flaschen etwa 4 Wochen. Der erste Sammelzeitraum beginnt 14 Tage nach dem Verankern. Dies ist der letzte Reinigungsschritt: 14 Tage *in situ* Spülung. Die maximale Probenanzahl beträgt 19, da von den 21 Positionen des Probenellers eine für den Blindwert gebraucht wird und jeweils ein Fier- bzw. Hiefloch frei bleibt, da die Falle offen durch die Wassersäule gehen soll.

III.1.3 Die Beprobung der Wassersäule

Die Wassersäule als Vermittler zwischen biologischer Produktion in der euphotischen Zone und der Endlagerung im Sediment ist mit den sinkenden Partikeln eng verknüpft über Adsorptions-, Desorptions- und Remineralisierungsprozesse unter Beteiligung der kleinen Partikel, des sog. *suspended particulate matter* (SPM). Für die Aminosäurenanalyse wurden sowohl die suspendierten Partikel als auch die gelöste wässrige Phase beprobt. Die Probennahme erfolgte dabei in erster Linie auf der JGOFS-Hauptstation 47°N-20°W. Zur Probennahme wurde die übliche Kombination aus 10 L-Kranzwasserschöpfer und CTD-Sonde verwendet. Das Volumen der einzelnen Wasserprobe für die Aminosäurenbestimmung betrug jeweils 500 cm³.

III.1.3.1 Vorbereitung der Geräte

Die Beprobung der Wassersäule stellt aufgrund der niedrigen Konzentration freier Aminosäuren im nmol/dm³-Bereich hohe Anforderungen an die kontaminationsarme Probennahme. Dabei ist vor allem auf das Tragen von Handschuhen zu achten, denn ein Daumenabdruck enthält bereits mehr Aminosäuren als 1 L Meerwasser (Mintrop 1990). Auch sollte das Wasser für die Aminosäurenanalyse möglichst früh (direkt nach den O₂-Proben) aus den Kranzwasserschöpfern abgefüllt werden.

Die für die Probennahme verwendeten Geräte (Flaschen, Zapfschlauch, Druckfiltrationstöpfe, etc.) wurden daher einer gründlichen Reinigungsprozedur unterworfen, wie sie auch für die Analyse von Spurenmetallen zur Anwendung kommt. Auch hier besteht die Reinigung im wesentlichen aus 3 aufeinanderfolgenden, mehrstündigen Bädern: Mucosal (s.o.), Salzsäure und Salpetersäure (jeweils halbkonz.). Die verwendeten Glasgeräte wurden nach dem Mucosalbad nicht mit Säure behandelt, sondern bei 250 °C über Nacht ausgeheizt. Die Membranfilter wurden in warmer, verdünnter Salzsäure gewaschen und anschließend in SuWa aufgehoben. Nach den verschiedenen Reinigungsbädern wurde jeweils gründlich mit SuWa gespült.

III.1.3.2 Wasserprobennahme

Die Wasserproben wurden aus Kranzwasserschöpfern in 500 cm³-PE-Flaschen abgefüllt und maximal 8 Std. bis zur weiteren Aufarbeitung bei 4°C im Dunkeln gelagert.

Zur Trennung von SPM und gelöster wässriger Phase wurden die Wasserproben filtriert. Der Übergang zwischen partikulär und gelöst ist bei marinen Proben jedoch fließend und eine Frage der Partikelgröße, so daß eine Trennung operationell bedingt und demnach willkürlich bleibt. Dieses geschieht durch die Wahl der Porengröße des verwendeten Filters. In der Literatur werden für unterschiedliche Anwendungen verschiedene Porengrößen von 0,05 bis 8 µm verwendet (Henrichs 1991), ein häufiges Maß sind 0,45 µm Porendurchmesser. Für die Aminosäurenanalyse wurden die Wasserproben über Polycarbonat-Membranfilter filtriert, die Porenweite betrug ebenfalls 0,45 µm.

Die Filtration erfolgte möglichst unmittelbar nach der Probenahme in einer Cleanbench. Die Proben wurden dabei mit hochreinem Stickstoff unter leichtem Druck (0,3 bar) filtriert. Für die Analyse der gelösten Fraktion wurde aus den ersten 10-30 cm³ des Filtrats eine Unterprobe von 1 cm³ entnommen, die Analyse des SPM erfolgte aus dem Filtrerrückstand der ganzen Probe. Bei größeren Mengen oder höheren Drücken können Aminosäuren durch platzende Zellen an das Filtrat abgegeben werden (Fuhrman und Bell 1985).

III.1.4 Die Beprobung des Meeresbodens

Sedimentproben wurden auf verschiedenen METEOR-Ausfahrten gewonnen. Dabei waren vor allem die Verankerungsgebiete für die Probennahme von Interesse. Für eine systematische Beprobung des Tiefseesedimentes standen im Rahmen der JGOFS-Verankerungsfahrten jedoch weder Zeit noch Gerät zur Verfügung (umfassende Untersuchungen des Sedimentes fallen nicht in den Rahmen des Kieler JGOFS-Projektes), so daß nur einzelne Sedimentkerne untersucht werden konnten (Tabelle 1). Die Probennahme erfolgte in allen Fällen mit dem Multicorer, einem Gerät, das mehrere Sedimentkerne mit jeweils ca. 12 cm Durchmesser und bis zu 1 m Länge geschlossen durch die Wassersäule bis nach oben bringt. Die Kerne wurden anschließend bei 0 °C in Scheiben von 0,5-2 cm Dicke geteilt und jede Scheibe, einzeln eingefroren bei - 20 °C, bis zur Analyse im Labor gelagert.

III.2 Probenaufarbeitung

Die Probenaufarbeitung erfolgt in der Regel im Labor, nach einer gewissen Lagerzeit. Während der Lagerung soll sich die Probe in ihrer Aminosäurezusammensetzung möglichst nicht verändern; daher werden die konservierten Sinkstoffallenproben nahe *in situ* -Bedingungen bei 0-4 °C im Dunkeln gelagert. Die Sedimentproben werden bei -20 °C tiefgefroren und sind so über minde-

stens 3 Monate lagerfähig (Mintrop 1990). Wasserproben werden entweder mit Natriumazid konserviert und tiefgefroren (zur Analyse der DFAA) oder erst nach der Probenaufarbeitung als Hydrolysate bei Raumtemperatur gelagert.

Die Aufarbeitung der verschiedenen marinen Proben besteht aus 3 aufeinanderfolgenden Schritten:

1. Probenvorbereitung
2. Hydrolyse
3. Abtrennung der Säure

Die Verschiedenheit der Proben (Sinkstoffe, Sediment, Wasser) führt im ersten Schritt, der Probenvorbereitung, zu unterschiedlichen Verfahren. Diese werden folgend im einzelnen dargestellt.

III.2.1 Probenvorbereitung: Sinkstoffe

Die Sinkstoffallenproben werden nach dem in Abb. 5 dargestellten Fließschema aufgearbeitet. Dabei müssen zunächst sog. swimmer aus den Proben entfernt werden. Swimmer sind Zooplankter, die aufgrund des Nahrungsangebotes in Form von gefangenen Partikeln aktiv in die Falle hinein gelangen und dort wegen des zugesetzten Vergiftungsmittels verenden. Eine Unterscheidung zwischen swimmern und Zooplanktern, die als tote Organismen und Teil des Partikelflusses in die Falle gelangen, ist generell nicht möglich. Es ist jedoch allgemein akzeptiert, daß der Fehler in der Partikelflußbestimmung geringer ist, wenn alle Zooplankter aus der Probe entfernt werden, als wenn alle darin verbleiben (W. Koeve, pers. Mitt.). Das Entfernen ("Picken") der swimmer erfolgt für die Kieler JGOFS-Proben aus einer flachen Plexiglasschale (3 x 20 x 30 cm) in einer Clean-bench. Das vollständige Entfernen aller Zooplankter, auch der Kleinen unter dem Binokular, ist aus Gründen der Kontaminationsgefahr nicht möglich. Daher werden nur die mit dem bloßen Auge erkennbaren swimmer mit der Pinzette aussortiert. Dabei wird zwischen verschiedenen Typen von Zooplanktern (Amphipoden, Copepoden, Polychaeten, Ostrachoden) unterschieden. Die verschiedenen swimmer-Typen wurden einzeln auf ihre Aminosäurezusammensetzung untersucht.

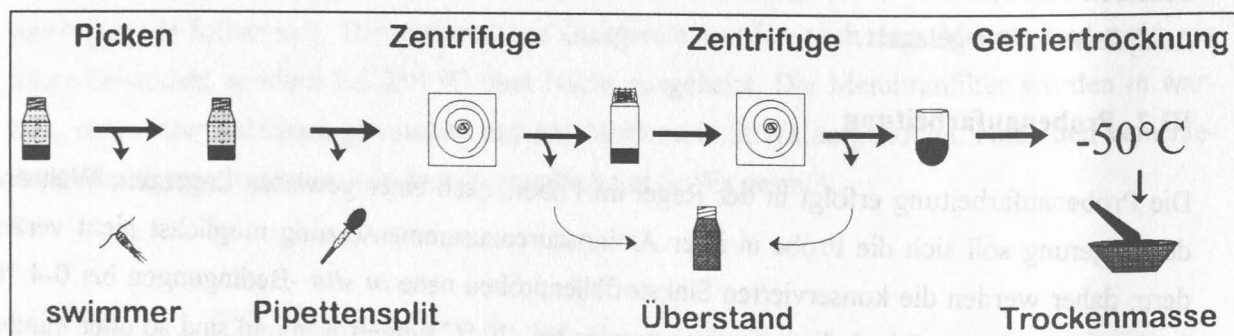


Abb. 5: Fließschema für die Aufarbeitung der Sinkstoffallenproben

Vor der Trennung von Partikeln und gelöster Phase, dem nächsten Schritt der Probenvorbereitung für Sinkstoffe, wird ein Pipettensplit von ca. 1,5 cm³ entnommen für qualitative, planktologische Untersuchungen unter dem Mikroskop.

Die Abtrennung der Überstandslösung geschieht in zwei aufeinanderfolgenden Zentrifugenschritten mit jeweils 4000 U/min (ca. 3000 g) über 20-30 min. Die verwendete Heraeus-Zentrifuge ermöglicht die Zentrifugation der gesamten Probe (400 ml) im Originalgefäß bei konstant 4 °C. Nach dem Zentrifugieren wird der Probenüberstand durch Abhebern mit Dispensette und Pipette vom partikulären Zentrifugenrückstand getrennt. Überstand und Partikel werden getrennt analysiert.

Die Überstände werden bei 4°C gelagert und für die Aminosäurenanalyse wie Wasserproben behandelt (s. dort). Die Partikelfraktion wird zunächst in zwei annähernd gleich große Portionen geteilt, wovon eine als Feuchtsplit zur Bestimmung von PCB und Alkenonen dient, die andere bei -50 °C tiefgefroren und anschließend im Feinvakuum (0.05-0.2 mbar) gefriergetrocknet wird. (Die Bestimmung der PCB ist aus gefriergetrocknetem Material nicht möglich, da sie im Vakuum der Gefriertrocknungsanlage zum Teil abdampfen.) Für die Bestimmung der Aminosäuren ist die Gefriertrocknung problemlos, sowohl was etwaige Kontamination betrifft als auch hinsichtlich der Wiederfindungsrate, wie durch Gefriertrocknen reinen Wassers bzw. eines Aminosäurestandards überprüft wurde. Die gefriergetrocknete Probe wird anschließend in einem Achatmörser gründlich homogenisiert. Danach können beliebig große Probenanteile zur Bestimmung der verschiedenen Parameter entnommen werden. Zur Bestimmung der Aminosäuren reicht dabei eine Menge von nur 1-10 mg aus.

Die Gefriertrocknung des partikulären Sinkstoffallenmaterials birgt eine Reihe von Vorteilen gegenüber anderen, häufig angewendeten (z.B. Honjo und Manganini 1993, v. Bodungen et al. 1991, Newton et al. 1994) Naßsplit-Verfahren:

1. Durch Trocknen einer größeren Probenmenge in einem Schritt wird die Bestimmung des Trockengewichtes genauer als durch Trocknen von einzelnen kleinen Splits, die sich in ihrer Zusammensetzung deutlich unterscheiden können.
2. Die Partikel werden nicht mit größeren Mengen Wasser gewaschen, wie es oft bei der Verwendung von Rotationssplitttern geschieht. Dadurch werden Verluste durch Lösung und Auswaschung vermieden.
3. Die gefriergetrockneten Partikel können im Mörser sehr gut verrieben werden, so daß danach genommene Splits weitgehend homogene Zusammensetzung aufweisen.

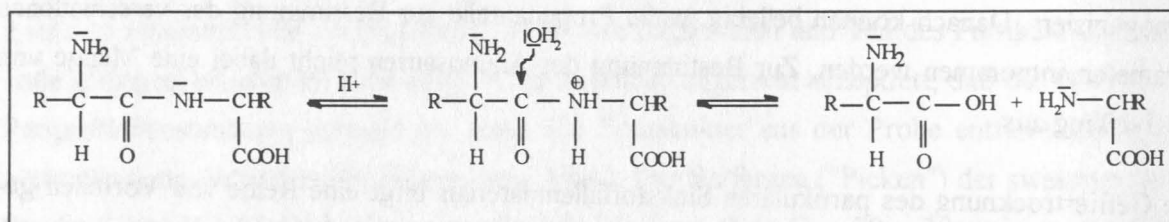
4. Durch die niedrige Temperatur von unter -40°C werden die Proben in der Gefriertrocknung schonend getrocknet, chemische und vor allem mikrobielle Umsetzungen während der Trocknung werden so vermieden.

III.2.2 Probenvorbereitung: Sediment- und Wasserproben

Für das Sediment beschränkt sich die Vorbereitung der Proben auf das Gefriertrocknen, in einigen Fällen wurde noch vor dem Einfrieren an Bord das Porenwasser abzentrifugiert. Wasserproben bedürfen nach dem Filtrieren (Seite 19) keiner weiterer Vorbehandlung und können entweder zur Bestimmung der DFAA direkt in die HPLC injiziert oder zur Bestimmung der TDHAA vorher hydrolysiert werden. Die Analyse des SPM erfolgt aus dem Hydrolysat des Filters aus der Wasserprobenfiltration und erfordert ebenfalls keine weiteren Probenvorbereitungsschritte.

III.2.3 Hydrolyse

Die in den Proben enthaltenen Aminosäuren liegen zum größeren Teil in gebundener Form, d.h. als Peptide, Proteine sowie in größeren Eiweißmolekülen und Huminsäuren oder an Partikel adsorbiert vor (Henrichs 1991, Brophy und Carlson 1989, Hubberten et al. 1994). Um die Aminosäuren als Einzelsubstanzen nachweisen zu können, müssen sie zunächst aus den Proben freigesetzt werden. Dies geschieht durch saure hydrolytische Spaltung der Peptidbindung:



Reaktion 2: Peptidspaltung durch saure Hydrolyse

Bei der Hydrolyse sind im Prinzip zwei Fragen von Bedeutung, nämlich erstens, ob die Hydrolyse vollständig abläuft und zweitens, wie gut die freigesetzten Aminosäuren die Reaktionsbedingungen überstehen. Für marine Proben mit großenteils unbekannter Zusammensetzung läßt sich die erste Frage nach der Hydrolyseausbeute prinzipiell nicht exakt beantworten. In der Literatur sind verschiedene Ansätze beschrieben, die Ausbeute einer Hydrolyse näher zu bestimmen, z.B. durch Hydrolyse von Modellsubstanzen bekannter Zusammensetzung (Maske 1979, Keil und Kirchman 1991a) oder durch mehrfache Hydrolyse derselben Probe (Mintrop 1990, Cowie und Hedges 1992a). Die bestimmten Ausbeuten liegen dabei zwischen 70 und 100 %. Die Bestimmung der Hydrolyseausbeute wurde in dieser Arbeit nicht weiter verfolgt. Für die hier diskutierten Aminosäurenkonzentrationen wurde die Hydrolyseausbeute als 100 % angenommen, d.h. die Angaben beziehen sich nur auf die sog. „hydrolysierbaren“ Aminosäuren, der restliche, vermutlich hochpolymere Anteil (Henrichs 1991) wird hier nicht berücksichtigt.

Tabelle 3: Hier bestimmte Hydrolyse-Wiederfindungsraten im Vergleich mit Literaturwerten

Aminosäure	I ¹	II ²	III ³	IV ⁴	V ⁵
asp	113,5	95,7	89	88	112
glu	85,4	101,6	104	124	118
bglu	119,8				
ser	111,6	97,1	109	118	102
his	92,9	92,1	67	24	116
gly	90,1	95,2	102	112	89
thr	108,0	100,1	102 ⁶	112 ⁶	125
arg	102,9	100,9	87	71	105
ala	101,2	96,4	125	87	111
tyr	102,8	99,9	125 ⁶	87 ⁶	89
bala	69,7				
aaba	102,0	96,5	95	94	79
gaba	98,8				
met	0,0	95,3	105	88	0
val	100,8	101,7	93	84	97
trp	0,0		0	0	90 ⁷
phe	101,9	101,2	102	87	68
ile	101,8	97,8	98	91	90 ⁷
leu	108,9	98,1	92	92	76
dhlys	80,6	86,9			
orn	91,6				57
lys	93,7	102,0			52

Einer Steigerung der Hydrolyseausbeute durch immer drastischere Reaktionsbedingungen wirkt die Abnahme der Hydrolyse-Wiederfindungsrate entgegen. Auch die Wiederfindungsrate der Hydrolyse sollte möglichst nahe bei 100 % liegen, um die Standardabweichung der bestimmten Aminosäurenkonzentrationen niedrig zu halten.

Akzeptable Ausbeute- und Wiederfindungsraten (90-100 %, Mintrop 1990) weist eine in der Literatur häufig verwendete Standard-Hydrolyseprozedur auf, bei der die zu hydrolysierende Probe über 24 h bei 110 °C in 6 N HCl unter Vakuum oder Stickstoffatmosphäre gehalten wurde (z.B. Heinrichs und Williams 1985, Robertson et al. 1987, Chapman et al. 1988). Keil und Kirchman (1991a) führten eine zweite Methode ein, nach der die Probe in der Gasphase hydrolysiert wurde bei 150 °C mit 7 N HCl über 23 Minuten. Diese Methode wurde von Cowie und Hedges (1992a) auf die flüssige Phase übertragen mit 6N HCl und 150 °C über 70 Min.

Beide Methoden wurden hinsichtlich ihrer Wiederfindungsraten für die untersuchten Aminosäuren überprüft (Tabelle 3). Die hier

zunächst angewendete Standard-Hydrolysemethode (24 h, 110 °C) wurde später durch die andere, wesentlich schnellere flüssig-Phasen Hydrolyse (150 °C, 70 min) ersetzt.

In beiden Fällen wurde der Salzsäure nach Robertson et al. (1987) Ascorbinsäure zugesetzt, um

¹selbst bestimmt, 6N, 150 °C, 70 min
²Cowie & Hedges 1992a, 6N, 150 °C, 70 min
³Keil & Kirchman 1991a, 7N, 150 °C (vapor), 23 min
⁴Keil & Kirchman 1991a, 6 N, 110 °C, 20 h
⁵Chapman et al. 1988, 6N, vacu-sealed tubes, 110 °C, 16 h
⁶gly-thr und ala-tyr koeluierten hier
⁷trp-ile koeluierten hier

einer oxidativen Zersetzung von Aminosäuren, vor allem in Anwesenheit von Nitrat, vorzubeugen.

Die Hydrolysat-Lösungen sind nach der Hydrolyse bei Raumtemperatur lagerfähig. Im weiteren Aufarbeitungsverfahren wurden die Hydrolysate nach dem Filtrieren über einen Spritzenvorfilter (Polycarbonat, 0,45 μm Porendurchmesser) in einer Vakuumzentrifuge von der Salzsäure befreit. Die Verwendung der Vakuumzentrifuge zur Salzsäure-Entfernung ist bereits von Mintrop (1990) beschrieben worden. Die Vakuumzentrifuge wurde mit bis zu 40 Proben von jeweils 50-200 μL Volumen bestückt und im Feinvakuum (0,01 mbar) bei Raumtemperatur bis zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wurde mit SuWa aufgenommen und anschließend der HPLC-Trennung unterworfen. Die Verwendung der Vakuumzentrifuge ist ein für die Probe schonendes Verfahren, bei der weder Aminosäuren zerstört werden, noch eine signifikante Kontamination auftritt. Dies konnte anhand von Blindwerten und Aminosäure-Standards überprüft werden.

III.3 Analytisches Trennverfahren

Die Analyse der Aminosäuren erfolgte nach dem weit verbreiteten (Kap. II) HPLC-OPA Verfahren, aufbauend auf einer von Mitrop (1990) entwickelten Methode, welche innerhalb dieser Arbeit stark modifiziert wurde und hier im folgenden dargestellt ist.

III.3.1 RP-HPLC

Nach dem Durchlaufen der Aufarbeitungsprozedur schließt sich die chromatographische Auftrennung der Proben mit Hilfe der „reversed phase“ HPLC an. Die Bestimmung der einzelnen Aminosäuren erfolgt dabei über die Fluoreszenzdetektion ihrer OPA-Derivate. Eine hier verwendete HPLC-Anlage ist in Abb. 6 dargestellt. Sie besteht im Prinzip aus 3 Komponenten, einer Pumpeinheit, der Chromatographiesäule mit Probenaufgabesystem und einem Detektor.

Die Pumpeinheit liefert ein Lösungsmittelgemisch variabler Zusammensetzung bei konstanter Durchflußgeschwindigkeit und besteht entweder aus einem Niederdruck-Gradientenmischer mit nur einer angeschlossenen Pumpe oder mehreren elektronisch gesteuerten Pumpen mit angeschlossener Mischkammer (Hochdruck-Gradientenmischung). Im Rahmen dieser Arbeit wurden beide Typen verwendet. Der Betriebsdruck lag je nach verwendeter Säule zwischen 100 und 300 bar bei einer Durchflußgeschwindigkeit von 1 cm^3/min . Die analytischen Trennsäulen waren mit handelsüblichem reversed phase Kieselgel gefüllt (Mittlere Korngröße 5 μm , mittlerer Porendurchmesser 100 Å, Belegung mit Octadecylrest). Die Derivatisierung und Aufgabe der Proben erfolgte mit Hilfe eines automatischen Probengebers über ein 6-Wege-Ventil, wobei zwischen 25 und 100 μL injiziert wurden.

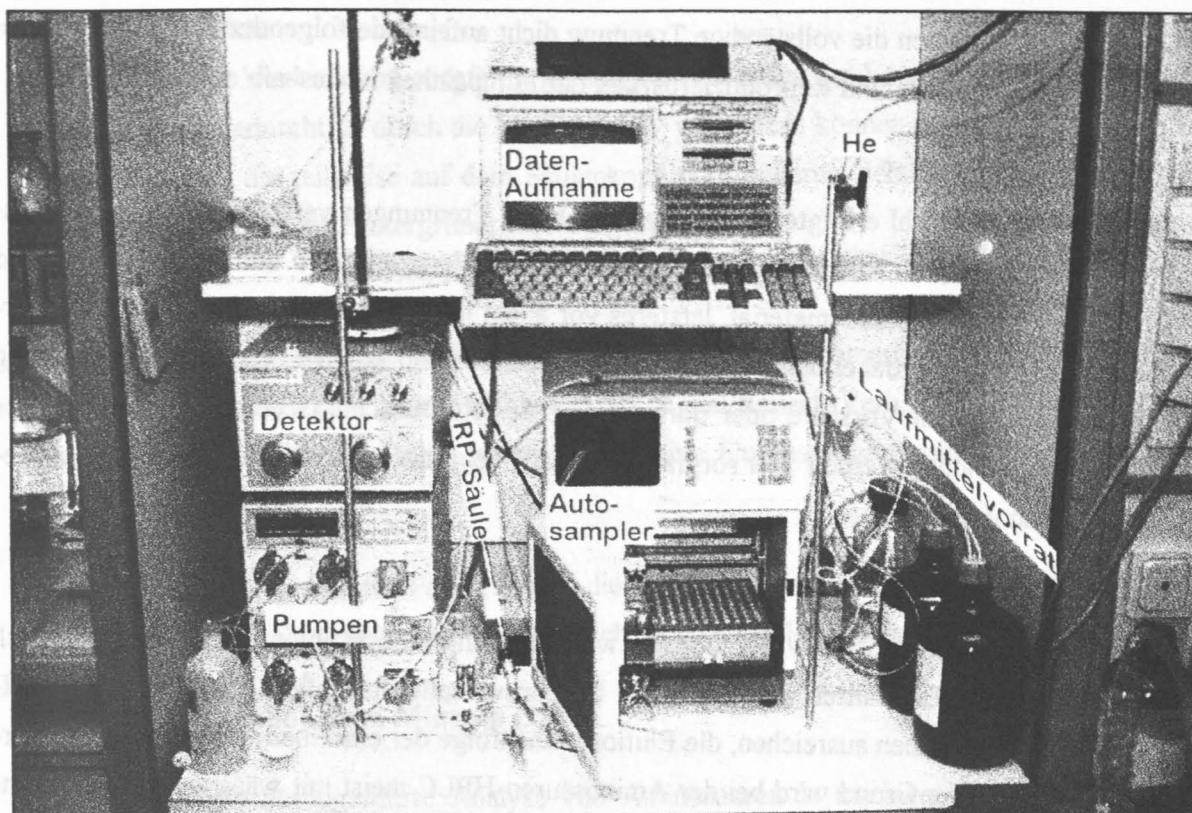


Abb. 6: Eine der hier verwendeten HPLC-Anlagen mit Hochdruck-Gradientenmischung, automatischer Probenaufnahme, Fluoreszenzdetektion und elektronischer Datenaufzeichnung. Die Säule ist gepackt mit 5µm Spherisorb ODS II -Material, die verwendeten Laufmittel werden mit Helium entgast.

Welche Faktoren beeinflussen die "High Performance" der Flüssigchromatographie?

Das Ergebnis der flüssigchromatographischen Trennung ist von einer Vielzahl verschiedener Faktoren abhängig, von denen nachfolgend einige beispielhaft dargestellt sind. Nur durch die vollständige Kontrolle aller Einflußgrößen wird eine High Performance-Trennung erzielt.

- **Fließgeschwindigkeit**

Für eine sichere Peak-Identifizierung anhand von Retentionszeiten ist die Konstanz der Fließgeschwindigkeit des Laufmittels von essentieller Bedeutung. Dies stellt hohe Anforderungen an die Pumpeinheit und sollte häufig überprüft werden. Ein mittlerer Wert von 1 cm³/min hat sich als zufriedenstellend erwiesen, bei höherem Laufmitteldurchsatz wird der Betriebsdruck zu hoch, bei zu kleinen Laufmittelgeschwindigkeiten kommt es zu Peakverbreiterung und nachlassender Trennleistung.

- **Lösungsmittelgradient**

Wesentlich für die Auftrennung der Einzelpeaks ist die sorgfältige Optimierung des Laufmittelgradienten. Die Elution der Einzelverbindungen wird durch die Polarität des Laufmittels gesteuert, welche sich nach dem Mischungsverhältnis aus stark und weniger stark polarer Laufmittelkomponente richtet. Schon geringfügige Änderungen der Laufmittelzusammensetzung

von nur 1-2 % können die vollständige Trennung dicht aufeinanderfolgender Peaks verhindern. Eine hohe Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Pumpeinheit ist deshalb erforderlich.

- Säulenalterung

Mit zunehmender Zahl erfolgter chromatographischer Trennungen verändert sich das Säulenmaterial. Es kommt zu Rissen und kleinen Hohlräumen, Verstopfungen und Ablagerungen und Reaktionen mit dem Säulenmaterial, letzteres vor allem in stark basischem Milieu. Diese Veränderungen betreffen dabei hauptsächlich den Säulenkopf und können oft durch Verwendung einer austauschbaren Vorsäule oder durch Ersatz des Kopfabschnitts der Säule durch neues RP-Material behoben werden. Bei sorgfältiger Pflege zeigt auch eine ältere Säule noch befriedigende Trennleistungen.

- Laufmittel-pH

Aminosäuren als amphotere Verbindungen werden auch in Form ihrer OPA-Derivate durch den pH-Wert des Laufmittels stark in ihrem Elutionsverhalten beeinflusst. Schon geringe pH-Verschiebungen können ausreichen, die Elutionsreihenfolge der einzelnen Aminosäuren zu verändern. Aus diesem Grund wird bei der Aminosäuren-HPLC meist mit wässrigen Pufferlösungen mit konstantem pH gearbeitet (Mopper und Dawson 1986).

- Puffer-Molarität

Auch die Konzentration der eingesetzten Pufferlösungen wirkt sich auf die analytische Trennung aus. Die Elution der OPA-Aminosäuren wird durch Erhöhung der Pufferkonzentration verlangsamt; sie bleiben länger auf der Säule, was für einige Komponenten die Trennung verbessert.

- Derivatisierungsbedingungen

Entscheidend für die Reproduzierbarkeit der Chromatographie ist die vollständige Derivatisierung der Proben, welche durch verschiedene Faktoren wie Reaktions-pH, Temperatur, Reagenzüberschuß, Durchmischung, Reaktionszeit usw. beeinflusst wird.

- Temperaturkonstanz

Für die optimale Kontrolle aller chromatographischen Bedingungen sollte die Temperatur vom Probengefäß bis zum Detektorausgang regelbar sein und nur wenig schwanken. Leider war kein Säulenofen verfügbar, womit die Temperatur der Chromatographiesäule z.B. auf konstant 30 °C gehalten werden kann, was Trennvermögen und Reproduzierbarkeit verbessert (Cowie u. Hedges 1992a). So war die HPLC-Trennung den täglichen Temperaturschwankungen der Umgebung ausgesetzt, was kleine Verschiebungen in den Retentionszeiten während einer längeren Probenserie zur Folge hat.

- Laufmittelqualität

Wichtig ist die Verwendung sorgfältig gereinigter und entgaster Lösungsmittel, da Luftblasen den Flüssigkeitsdurchtritt durch die Säule effektiv verhindern können und die Säule durch Verunreinigungen, die teilweise auf dem Säulenkopf akkumulieren, schnell altert und das Detektorsignal durch starkes Hintergrundrauschen gestört ist.

- Detektoreinstellungen

Die Einstellungen des Detektors können das Ergebnis der Chromatographie beeinflussen; z.B. hat die Ansprechzeit (rise time) Einfluß auf das Signal/Rausch-Verhältnis, ebenso wie die verwendete Anregungswellenlänge, welche die relative Fluoreszenzintensität der einzelnen Verbindungen bestimmt.

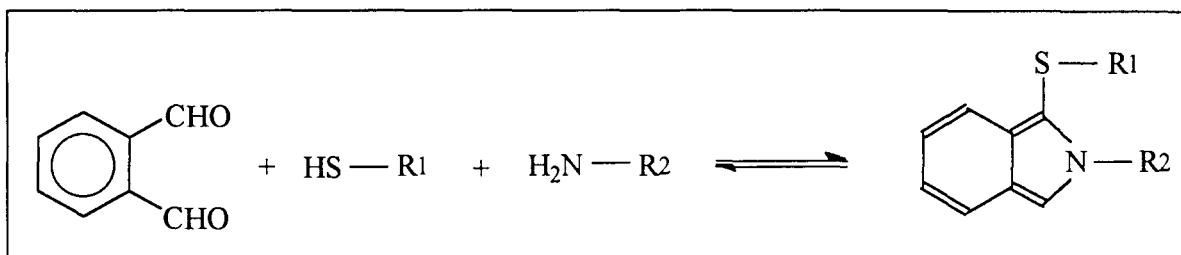
Der Einfluß der hier genannten Faktoren auf die HPLC-Trennung ist bereits von Mintrop (1990) systematisch untersucht worden und soll hier nicht noch einmal dargestellt werden.

III.3.2 OPA-Methode nach Mintrop (1990)

Grundlage für die durchgeführte Analyse von Aminosäuren in marinen Proben bildet die von Mintrop (1990) in seiner Dissertation beschriebene OPA-HPLC-Methode. Diese wurde im Laufe der vorliegenden Arbeit in wesentlichen Punkten geändert, verbessert und erweitert. Als Basis für die Beschreibung der Analysenmethode ist sie nachfolgend anhand von Stichworten zusammengefaßt.

Probenderivatisierung

Die Reaktion mit OPA erfolgt als Vorsäulenderivatisierung im automatischen Probengeber:



Reaktion 3: OPA-Reaktion mit Primären Aminen. R1= CH₂CH₂OH, R2= Alkyl, Alkylcarboxyl

Hierzu werden 20 µL Derivatisierungsreagenz, bestehend aus 5 mg OPA und 20 µL ME gelöst in 1 cm³ Methanol, zu 100 bis 300 µL gepufferter Probe gegeben. Nach 2 min Reaktionszeit werden 50 bis 100 µL injiziert. Der Reaktions-pH wird mit konzentrierter Citrat-Lösung auf 9,5 bis 10,0 justiert.

Laufmittel

Die mobile Phase besteht aus 12,5 mM Phosphatpuffer (pH 7,0) mit 2 % CH₃CN und 1 % THF. Über einen linearen Gradienten werden innerhalb 30 min 35 % und in einem anschließenden Spülschritt 50 % Acetonitril zugemischt. Die Fließgeschwindigkeit ist 1 cm³/min.

Detektion

Der Nachweis erfolgt mit Hilfe eines Fluoreszenz-Detektors (Kratos SF 980 bzw. Shimadzu RF 535). Die Anregungswellenlänge beträgt 355 nm, das Emissionssignal wird oberhalb von 418 nm mit einem SEV registriert. Die Nachweisgrenze ist abhängig vom Signal/Rausch-Verhältnis der Proben, welches u.a. von der Fluoreszenzintensität der betrachteten Derivate sowie den analytischen Blindwerten abhängt. In der Regel lassen sich Absolutmengen von 1 pmol/Komponente noch gut auswerten.

Bei dem Versuch, die Methode von Mintrop (1990) bzw. Wenck et al. (1991) nachzuvollziehen, ergaben sich zunächst einige Schwierigkeiten. So erwiesen sich die Retentionszeiten der Aminosäurederivate im Phosphat-Acetonitril-System als nicht sehr stabil, so daß die Identifizierung teilweise schwierig war. Eine Basislinien-Trennung der Elutionspaare gly-thr und ile-trp gelang nur teilweise, häufig wurden v.a. ile-trp überhaupt nicht getrennt. Die Reproduzierbarkeit der Peakhöhen bzw. -flächen lag in der Regel zwischen 5 und 30 % Stabw., für die basischen Aminosäuren orn und lys noch deutlich darüber, was mit der deutlich geringeren Fluoreszenzintensität dieser Derivate zusammenhängt. Durch sorgfältige Kontrolle der Proben temperatur, Verlängerung der Reaktionszeit und Änderung der Anregungswellenlänge konnte die Reproduzierbarkeit noch auf 1-15 % (Mittel ca. 5 %) Stabw. verbessert werden, Trennungs- und Identifizierungsproblematik blieben jedoch davon unberührt.

III.3.3 Verbesserte OPA-Methode

Die im Laufe der Zeit eingeführten Änderungen, Verbesserungen und Erweiterungen sind nachfolgend anhand derselben Stichworte wie oben näher ausgeführt.

Probenderivatisierung

Ziel der Optimierung der im Autosampler erfolgenden Derivatisierungsreaktion (siehe S.27) war die vollständige, reproduzierbare, kontaminationsarme Umsetzung aller in den Proben vorhandenen Aminosäuren unter Bildung stabiler Derivate.

Die Stabilität der gebildeten OPA-Derivate ist in der Literatur öfter diskutiert worden (z.B. Simons und Johnson 1977, Stobaugh et al. 1983, Allison et al. 1984); sie hängt von der verwendeten Mercaptokomponente ab. Da die Stabilität der gebildeten OPA-Derivate im allgemeinen mit

der Größe der Thiolkomponente zunimmt und wegen der erwähnten Trennprobleme mit den ME-Derivaten, wurde auch die Derivatisierung mit 3-Mercaptopropionsäure (MPA) versucht. Dabei ergab sich eine geringfügig andere Reihenfolge der Aminosäuren, wie auch schon von Mintrop (1990) gefunden wurde. Problematisch erwies sich die Trennung der MPA-Derivate von phe-trp und leu-nor, welche zusammen eluierten. Die MPA-Derivate der basischen Aminosäuren orn und lys ergaben jeweils zwei einzelne Peaks im Chromatogramm.

Da die ME-Derivate über die Zeitdauer der chromatographischen Trennung (ca. 50 min) als stabil angesehen werden können (siehe eigene Untersuchungen zur Fluoreszenz, sowie Simons und Johnson 1977), konnte durch die Verwendung von Mercaptopropionsäure die Reproduzierbarkeit der Chromatographie nicht gesteigert werden. Die MPA-Derivatisierung wurde daher nicht weiter verfolgt.

Die Vollständigkeit der Derivatisierung wird vor allem durch den Reagenzüberschuß gesteuert. Ein zu großer Reagenzüberschuß kann jedoch bei Proben mit sehr niedrigen Aminosäurenkonzentrationen die Nachweisempfindlichkeit durch Erhöhen des Blindwertes beeinträchtigen. Die für eine vollständige Derivatisierung notwendige Reagenzmenge wurde in einer Standard-Versuchsreihe bestimmt, wobei sich ab einem 100-fachem Überschuß OPA und 200-fachem Überschuß Mercaptoethanol die Fluoreszenzintensität nicht mehr steigern ließ. Für die Probenanalyse wurden jeweils OPA und ME in mindestens 200- bzw. 600-facher Menge zugegeben.

Tabelle 4: Fluoreszenzintensität eines Aminosäuren-Standards, 5 min bei 46 °C derivatisiert in Prozent der Intensität des gleichen Standards, 5 min bei 0 °C derivatisiert.

nor	asp	glu	bglu	ser	his	gly	thr	arg	ala	tyr	bala	aaba	gaba	met	val	trp	phe	ile	leu
62	89	85	93	97	74	98	82	84	96	101	82	93	94	82	79	35	65	65	63

Die Vollständigkeit der Reaktion wird auch beeinflusst durch die Zeitdauer der Derivatisierung. Hierbei ist wegen des hohen Reagenzüberschusses vermutlich die vollständige Durchmischung der Probe im Autosampler der zeitlich limitierende Faktor, denn 20 µL Reagenz werden mit 250 µL Probe vermischt. Eine längere Derivatisierungszeit führt über bessere Durchmischung der Probenvorlage zu vollständiger Reaktion und verbessert so die Reproduzierbarkeit der Analyse. Die Verlängerung der Derivatisierungszeit wird aber begrenzt durch die Stabilität der gebildeten OPA-Derivate, deren Zerfallsreaktion im basischen Milieu der Derivatisierungsreaktion vor allem bei erhöhter Raumtemperatur sehr schnell ablaufen kann. Dies konnte durch den Vergleich zweier Aminosäurestandards gezeigt werden, die bei 0 °C bzw. 46 °C jeweils 5 min derivatisiert wurden (Tabelle 4). Der bei 46 °C derivatisierte Standard zeigt deutlich reduzierte Fluoreszenzintensitäten

gegenüber dem bei 0 °C derivatisierten Standard, die Derivate von cys und den basischen Aminosäuren orn und lys sind bei 46 °C vollständig zerfallen.

Probleme im Hinblick auf die Temperaturstabilität der Derivate ergaben sich hauptsächlich im Sommer bei Raumtemperaturen von bis zu 28 °C. Durch Umbau des Proben Tellers auf Wasserkühlung und Verlängern der Derivatisierungszeit auf 4 min konnte die Reproduzierbarkeit der Messung auf ca. 3-15 % Stabw. verbessert werden.

Das Ergebnis der Probenderivatisierung wird außerdem durch den pH-Wert der Reaktion beeinflusst (Svedas et al. 1980). Vor allem die basischen Aminosäuren orn und lys reagieren schon auf kleine Abweichungen vom pH-Optimum (9,5 bis 10, s. auch Mintrop 1990) empfindlich. Der für die Derivatisierung optimale Reaktions-pH wird durch Vermischen der Probe mit einer geeigneten Pufferlösung eingestellt. Wenck et al. (1991) verwendeten hierfür eine konzentrierte Natriumcitratlösung (pH 11,5 bis 12); dabei wurden Probe und Puffer im Verhältnis 2:1 gemischt. Mit einem pK_3 der Zitronensäure von 6,39 (Bates u. Pinching 1949) ist eine Pufferwirkung bei pH 9,5 bis 10 praktisch nicht gegeben, d.h. kleine Veränderungen im Proben-pH (vor allem bei Hydrolysaten leicht möglich) schlagen sich auch im Derivatisierungs-pH nieder. Dadurch wird besonders für die empfindlich reagierenden basischen Aminosäuren die Reproduzierbarkeit der Derivatisierungsreaktion beeinträchtigt.

Borsäure hingegen zeigt mit $pK_s = 9,25$ (Holleman-Wiberg 1985) eine wesentlich größere Pufferwirkung im angestrebten pH-Bereich der Derivatisierung. Für Meerwasserproben ist die Verwendung von Boratpuffer jedoch problematisch aufgrund der alkalischen Ausfällung von Erdalkalicarbonaten, welche durch Verwendung des Erdalkalitionen komplexierenden Citrats verhindert wird. Der von Mintrop ursprünglich verwendete Boratpuffer wurde daher später durch Citratlösung ersetzt.

1M-Borat/Citrat-Derivatisierungspuffer:

29,410 g (0,1 mol) Trisnatriumcitrat-dihydrat¹ werden mit 6,183 g (0,1 mol) Borsäure² und 5,702 g Natriumhydroxid-monohydrat² im Ultraschallbad in 100 cm³ SuWa aufgelöst und anschließend über einen 0,4 µm Polycarbonat-Membranfilter filtriert. Mit einigen µL reiner Essigsäure¹ wird der pH auf 11.0 eingestellt.

Eine deutliche Verbesserung der Reproduzierbarkeit für die basischen Aminosäuren (dhlys, orn, lys) gelang durch Derivatisierung mit Borat/Citrat-Puffer, der die hohe Pufferkapazität des Borats mit den komplexierenden Eigenschaften des Citrats kombiniert. Als besonders günstig erwies sich

¹ p.a.,

² suprapur,

hier die Tatsache, daß sich durch Hinzufügen von Citrat die Löslichkeit des Natriumborats erhöht. Die Konzentration an Borat und Citrat im Derivatisierungspuffer betrug jeweils 1 mol/dm^3 .

Mit diesem hochkonzentrierten Puffer wird der DerivatisierungspH bereits bei einem Mischungsverhältnis Probe: Puffer = 4:1 erreicht. Die Probe wird demnach weniger verdünnt, was für den Nachweis geringer Konzentrationen von Bedeutung sein kann.

Abb. 7 zeigt das Peakflächenverhältnis eines Standards der basischen Aminosäuren Ornithin und Lysin zum internen Standard Norleucin unter verschiedenen Derivatisierungsbedingungen. Aufgrund der besseren pH-Einstellung mit dem Borat/Citrat-Puffer ergibt sich für beide Aminosäuren ein höheres Peakflächenverhältnis gegenüber der Derivatisierung mit reinem Citratpuffer. Mit der geringeren Abweichung im pH sind auch die Schwankungen in der Peakintensität kleiner geworden.

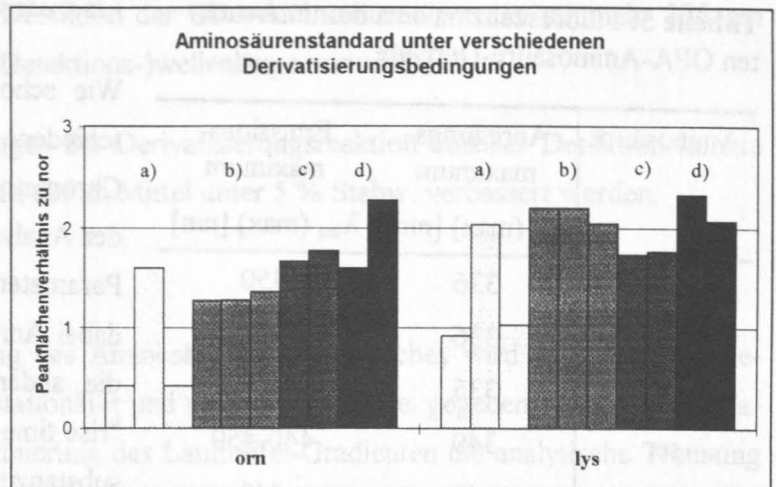


Abb. 7: Aminosäurestd. unter verschiedenen Derivatisierungsbedingungen (Jede Probe wurde doppelt bzw. dreifach bestimmt:

- a) Std. in SuWa, Citratpuffer (2:1)
- b) Std. in SuWa, Borat/Citrat-Puffer (4:1)
- c) Std. in Meerwasser, Citratpuffer (2:1)
- d) Std. in Meerwasser, Borat/Citrat-Puffer (4:1)

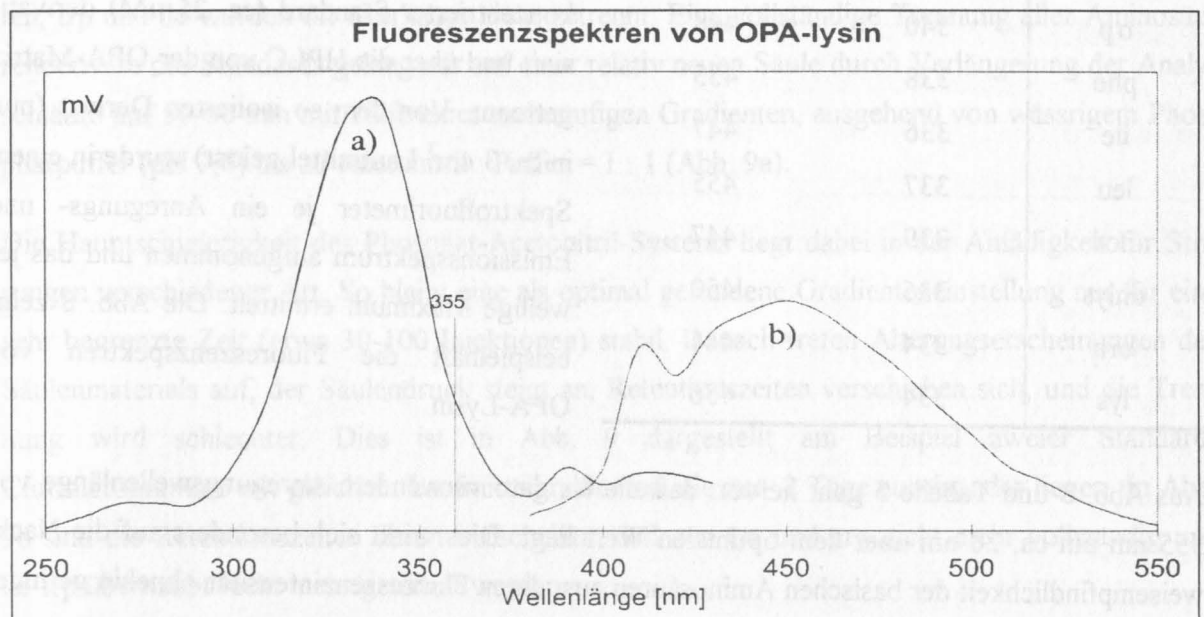


Abb. 8: Fluoreszenzspektren von OPA-Lysin:

- a) Anregungsspektrum mit maximaler Fluoreszenz bei $\lambda_{\text{ex}}=334 \text{ nm}$, aufgenommen mit $\lambda_{\text{em}}=450 \text{ nm}$
- b) Emissionsspektrum mit maximaler Fluoreszenz bei $\lambda_{\text{em}}=456 \text{ nm}$, aufgenommen mit $\lambda_{\text{ex}}=355 \text{ nm}$

Tabelle 5: Fluoreszenzmaxima der untersuchten OPA-Aminosäure-Derivate

Aminosäure	Anregungs- maximum	Emissions- maximum
	λ_{ex} (max) [nm]	λ_{em} (max) [nm]
asp	336	450
glu	336	448
bglu	335	445
ser	340	440-450
his	343	442
gly	337	446
thr	337	450
arg	336	447
ala	336	452
tyr	339	448
bala	338	445
aaba	338	448
gaba	335	455
met	336	450
val	337	440-450
trp	340	448
phe	338	455
ile	336	447
leu	337	455
nor	339	447
dhlys	336	450
orn	334	444
lys	334	456

Fluoreszenz-Detektion

Wie schon erwähnt, wirken sich auch verschiedene Detektoreinstellungen auf das Chromatogramm aus, wodurch die Qualität der Analyse beeinflusst wird. Der entscheidende Parameter für die Fluoreszenz-Detektion sind dabei Anregungs- und Emissionswellenlänge, die anderen zu optimierenden Größen wie "rise time"¹, "high voltage"² und "range"³ sind substanzunabhängige elektrische Einstellungen des SEV. Maximale Fluoreszenzintensität ergibt sich durch Anregung mit der Wellenlänge des Absorptionsmaximums und Detektion im Emissionswellenlängenmaximum. Da für die basischen Aminosäuren (lys, orn, dhlys) Fluoreszenzintensität und Reproduzierbarkeit der Messung geringer waren als für die übrigen Aminosäuren, wurden die maximalen Anregungs- und Emissionswellenlängen der einzelnen Aminosäurenderivate neu bestimmt (Tabelle 5). Hierzu wurde ein relativ hochkonzentrierter Standard (ca. 25 μM) derivatisiert und über die HPLC von der OPA-Matrix getrennt. Von dem so isolierten Derivat (nun in ca. 3 cm^3 Laufmittel gelöst) wurde in einem Spektrofluorimeter je ein Anregungs- und Emissionsspektrum aufgenommen und das jeweilige Maximum ermittelt. Die Abb. 8 zeigt beispielhaft die Fluoreszenzspektren von OPA-Lysin.

Aus Abb. 8 und Tabelle 5 geht hervor, daß die bis dato verwendete Anregungswellenlänge von 355 nm um ca. 20 nm über dem optimalen Wert liegt. Dies wirkt sich besonders auf die Nachweisempfindlichkeit der basischen Aminosäuren aus, deren Fluoreszenzintensität ohnehin geringer

¹"rise time"= Zeitintervall [s] für die Mittelwertbildung des SEV-Signals

²"high voltage"= Am SEV anliegende Hochspannung, bestimmt die (Rausch-)Empfindlichkeit des Detektors

³"range"= Detektionsbereich, bestimmt die Umsetzung des SEV-Signals in das Detektor-Ausgangssignal

ist. Als Standardeinstellung für die Detektion der OPA-Aminosäuren werden nunmehr 335 nm Anregungs- und 450 nm Emissions-(Detektions-)wellenlänge verwendet.

Durch die hier angeführten Änderungen der Derivatisierungsreaktion und der Detektion konnte die Reproduzierbarkeit der Messungen auf im Mittel unter 5 % Stabw. verbessert werden.

Laufmittel-Gradient

Die chromatographische Auftrennung des Aminosäurederivatgemisches wird in erster Line bestimmt durch das Wechselspiel von stationärer und mobiler Phase. Bei gegebener stationärer Phase kann daher durch sorgfältige Optimierung des Laufmittel-Gradienten die analytische Trennung entscheidend verbessert werden. Für die Trennung von OPA-Aminosäuren hat sich eine Octadecyl-Phase in der Vergangenheit mit verschiedenen Laufmittel-Gradienten immer wieder als geeignet erwiesen (Lindroth und Mopper 1979, Dawson und Liebezeit 1983, Mintrop 1990, Cowie und Hedges 1992a). Auf einen systematischen Ersatz der bis dato verwendeten C₁₈-Phase (Typ Spherisorb ODS II) wurde daher von vornherein verzichtet. Die Verwendung eines alternativen C₁₈-Füllmaterials (Gromsil ODS II) ergab keine wesentliche Veränderung des Retentionsverhaltens der Aminosäurederivate.

Im Gegensatz hierzu wurde die Optimierung des Laufmittel-Gradienten intensiv und wiederholt betrieben. Die auftretenden Trennprobleme konnten dabei innerhalb des Phosphat-Acetonitril-Systems nicht zufriedenstellend gelöst werden; so gelang eine Basislinien-Trennung der Derivate von gly und thr, zweier Hauptkomponenten des Aminosäurespektrums mariner Proben, nur selten, trp und ile wurden oft überhaupt nicht getrennt. Eine vollständige Trennung aller Aminosäurederivate des Standards gelang nur auf einer relativ neuen Säule durch Verlängerung der Analysenläufe auf 50-60 min mit Hilfe eines mehrstufigen Gradienten, ausgehend von wässrigem Phosphatpuffer (pH 7,0) bis zu Acetonitril : Puffer = 1 : 1 (Abb. 9a).

Die Hauptschwierigkeit des Phosphat-Acetonitril-Systems liegt dabei in der Anfälligkeit für Störungen verschiedener Art. So bleibt eine als optimal gefundene Gradienteneinstellung nur für eine sehr begrenzte Zeit (etwa 30-100 Injektionen) stabil. Danach treten Alterungserscheinungen des Säulenmaterials auf, der Säulendruck steigt an, Retentionszeiten verschieben sich, und die Trennung wird schlechter. Dies ist in Abb. 9 dargestellt am Beispiel zweier Standard-Chromatogramme mit gleichem Laufmittelgradienten, die nur 2 Tage auseinander liegen. In Abb. 9b sind die Retentionszeiten derart verschoben, daß nun tyr und arg nicht mehr vollständig und ile-trp überhaupt nicht mehr getrennt werden.

Die Anfälligkeit der Trennung unter Verwendung des Phosphatpuffers kann auf zwei Hauptursachen zurückgeführt werden:

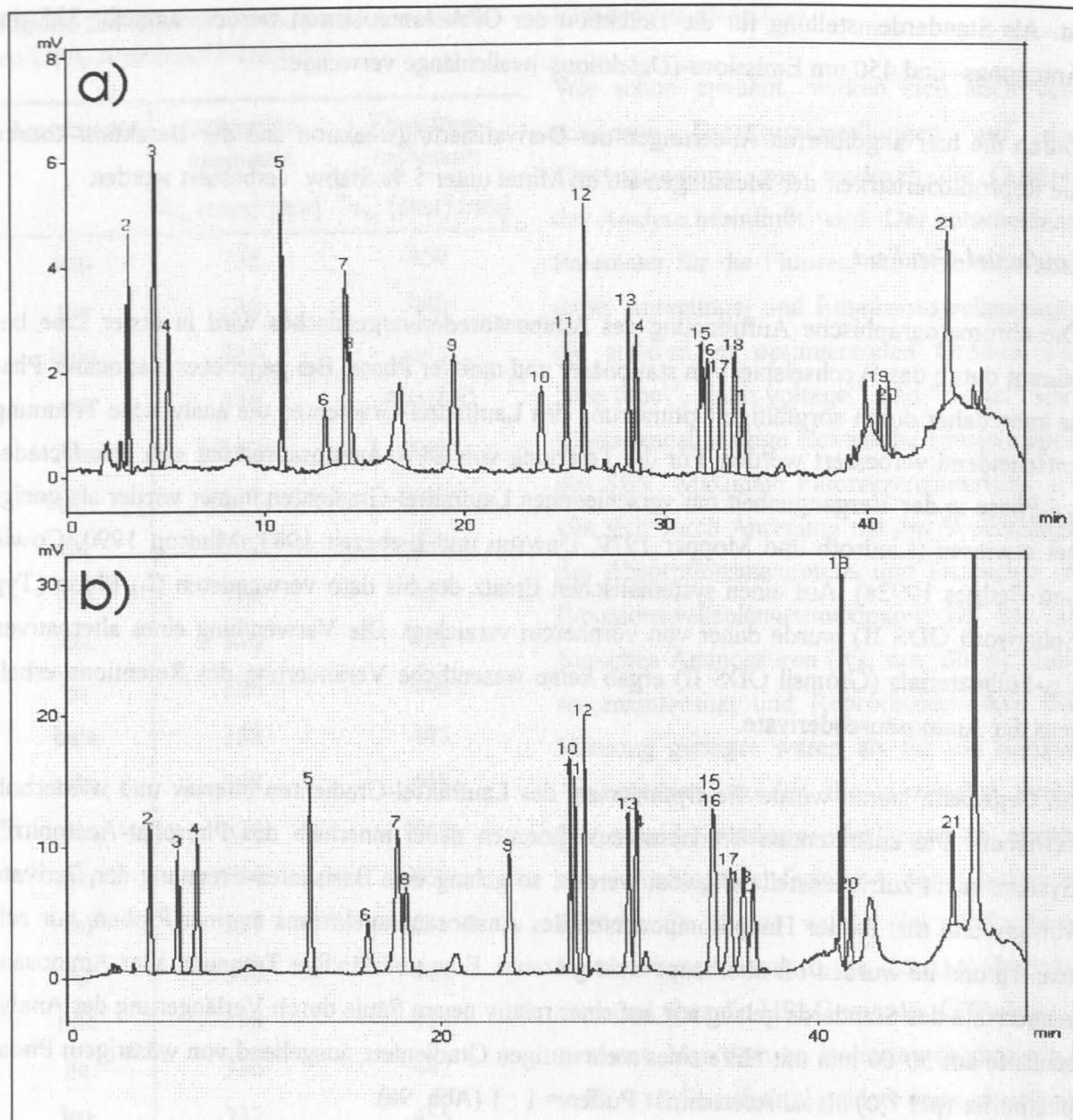


Abb. 9: Zwei Standard-Chromatogramme im Phosphat-Acetonitril-System, b) wurde 2 Tage nach a) aufgenommen (s. Text). In b) treten zwei starke Schmutzpeaks auf, von denen einer mit OPA-Ornithin koeluiert. 1: nor (interner Std.), 2: asp, 3: cys, 4: glu, 5: ser, 6: his, 7: gly, 8: thr, 9: ala, 10: arg, 11: tyr, 12: aaba, 13: val, 14: met, 15: ile, 16: trp, 17: phe, 18: leu, 19: orn, 20: lys

1. Die Octadecylphase des ODS II-Materials ist über Siloxan-Bindungen an den Kieselgelträger gebunden. Die Si-C-Bindungen sind gegenüber Säuren sehr stabil, durch OH⁻-Ionen werden sie jedoch gespalten unter Bildung von Silanolgruppen und den freien Alkanen (Steudel 1974). Durch Injektion der bei pH 9-10 derivatisierten Proben wird das Säulenmaterial vor allem am Säulenkopf kurzzeitig hohen pH-Werten ausgesetzt, wodurch es zur Alterung der stationären Phase kommt, d.h. die Silanol-Bindungen der C₁₈-Reste werden gespalten, unter Umständen bilden sich feine Haarrisse, und die Trennung verschlechtert sich. Entscheidend für die Lebensdauer der RP-Säulen ist daher, wie schnell der hohe Injektions-pH durch das Laufmittel abge-

puffert werden kann. Die Abpufferung der injizierten Probe gelingt dabei um so besser, je niedriger der Laufmittel-pH und je größer die Pufferkapazität des Laufmittels sind. Die Pufferkapazität des verwendeten Phosphatpuffers (12.5 mM, pH 7,0) wird im Rückblick als zu niedrig angesehen.

2. Unter den basischen Bedingungen der Injektion werden aus der Meersalzmatrix der injizierten Proben in Verbindung mit dem Phosphatpuffer des Laufmittels schwerlösliche sekundäre Phosphate vom Typ $M^I_2HPO_4$ (M^I = Metalläquivalent) ausgefällt, die sich nur in Mineralsäuren wieder auflösen lassen (vgl. Hollemann-Wiberg 1985). Die Ausfällung der schwerlöslichen Phosphate erfolgt auch in Gegenwart von Komplexbildnern wie Citrat, welches alkalisches Ausfällen von Erdalkalicarbonaten noch verhindert. Der feine Phosphatniederschlag verstopft mit der Zeit die Poren des Kieselgel-Trägers, wodurch der Säulendruck steigt und die Trennung sich verschlechtert.

Eine zufriedenstellende Lösung der Trennproblematik gelang durch Wechsel des Laufmittel-Puffersystems. Das neue Puffersystem sollte dabei eine hohe Pufferkapazität im schwach sauren pH-Bereich besitzen, um die Alterung der RP-Säulen zu verlangsamen und keine schwerlöslichen Salze mit den im Meerwasser vorhandenen Kationen zu bilden. Die Wahl fiel auf den auch von Cowie und Hedges verwendeten Natriumacetatpuffer (Cowie und Hedges 1992a). Als organischer Bestandteil (Modifer) wurde jedoch nicht reines Methanol gewählt, vielmehr wurde Acetonitril aufgrund seiner höheren Elutionsstärke beigemischt, um den Lösungsmiteileinsatz insgesamt niedrig zu halten.

Entsprechend dem amphoteren Charakter der einzelnen Aminosäuren werden Ladung und Retentionsverhalten ihrer Derivate entscheidend durch den pH des Laufmittels bestimmt. Dies wurde untersucht durch systematisches Erniedrigen des Laufmittel-pH von neutral (pH 7) bis schwach sauer (pH 4). Die Retentionszeit-Verschiebungen sind für die einzelnen Aminosäurederivate dabei durchaus unterschiedlich, wodurch schließlich auch die vollständige Trennung der "Problempaare" gly-thr und trp-ile gelang.

Der pH-Verschiebung in den sauren Bereich sind dabei durchaus Grenzen gesetzt durch die bei pH-Werten unter 5 deutliche Abnahme der Fluoreszenzintensität. Die beste Trennleistung wurde mit pH-Werten zwischen 5,2 und 5,6 erzielt. Der Acetatpuffer kann für die Chromatographie stärker konzentriert angesetzt werden, als dies für den Phosphatpuffer möglich ist, da er keine schwerlöslichen Niederschläge mit der Salzmatrix mariner Proben bildet. Der hier verwendete Puffer ist mit 40-50 mM deutlich konzentrierter als der vormals verwendete Phosphatpuffer (12,5 mM) und hat damit eine höhere Pufferkapazität. Dies und der niedrigere pH-Wert haben die Lebensdauer der verwendeten RP-HPLC-Säulen erheblich verlängert. Natürlich zeigen die Säulen weiterhin gewisse Alterungserscheinungen wie Peakverbreiterung und Verschiebung der Retenti-

onszeiten. Diese fallen nun jedoch wesentlich geringer aus und lassen sich in den meisten Fällen durch kleine Veränderungen am Laufmittelgemisch, am pH oder am Verlauf des Stufengradienten ausgleichen. Über einen kompletten Probenlauf von meist 20-40 Proben über ca. 36 h bleibt die Chromatographie stabil und ermöglicht so eine sichere Identifizierung und Quantifizierung der Peaks.

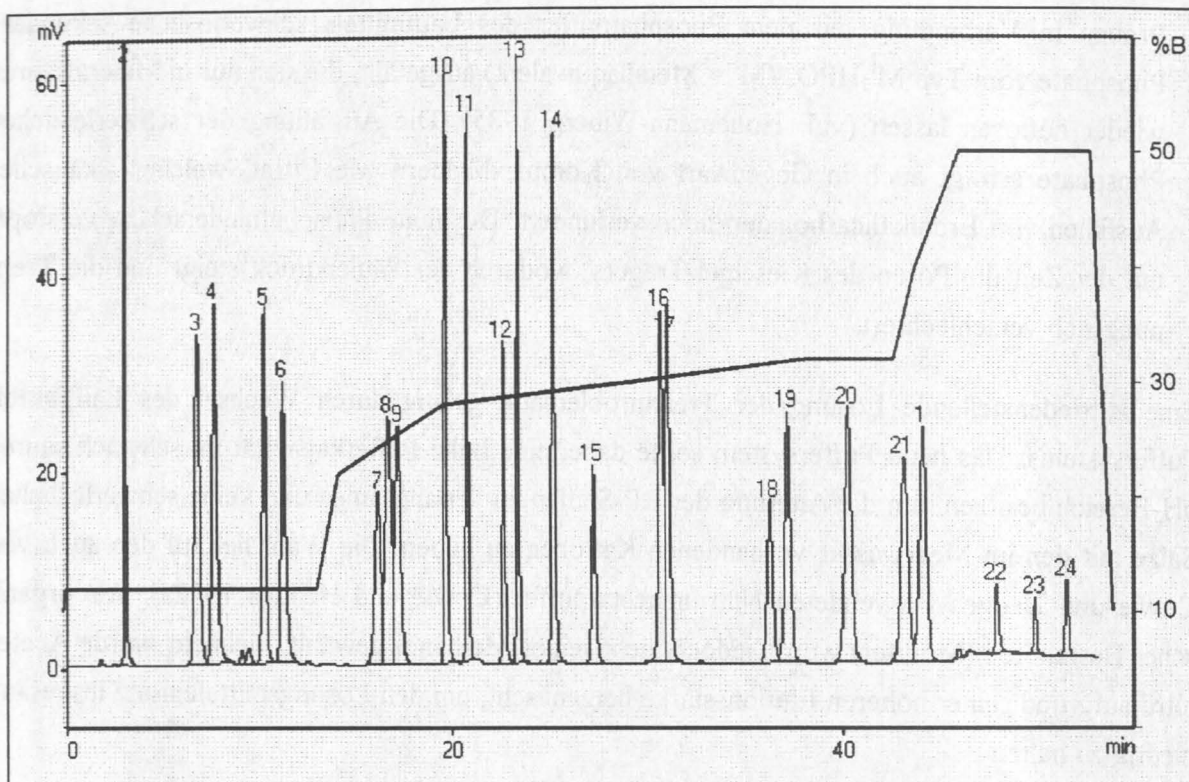


Abb. 10: Standard-Chromatogramm im Acetat-Methanol-Acetonitril-System. 1: nor (interner Std.), 2: asp, 3: glu, 4: bglu, 5: ser, 6: his, 7: gly, 8: cit, 9: thr, 10: arg, 11: ala, 12: tyr, 13: bala, 14: aaba, 15: gaba, 16: met, 17: val, 18: trp, 19: phe, 20: ile, 21: leu, 22: dhlys, 23: orn, 24: lys. Die rote Linie zeigt den Lösungsmittelgradienten, der hier von 8 % B bis 50 % B verläuft (B = Acetonitril/Methanol 1:1).

Der neue Laufmittel-Gradient läßt sich zusammenfassend in etwa wie folgt beschreiben:

Acetat-Methanol-Acetonitril-Laufmittelgradient:

Pufferlsg. (A): 40-50 mM Natriumacetatpuffer, mit Essigsäure auf pH 5,2 bis 5,6 eingestellt und zu 5 % mit Methanol und 3-5 % mit THF versetzt.

Modifer (B): 50 % Methanol, 50 % Acetonitril, jeweils destilliert über eine 1 m - Refraktionierkolonne

Gradient: Ausgehend von 5-10 % B in stufenförmigem Verlauf innerhalb 40-50 min bis 50 % B (Abb. 10).

Der in Abb. 10 gezeigte Standard enthält zusätzlich noch die Aminosäure Citrullin, welche in menschlicher Haut vorkommt (Mintrop 1990), und daher als Indikator für evt. Kontamination verwendet wird. Citrullin wird im Säugetierorganismus zur Ammoniakausscheidung über den Harnstoffzyklus benötigt (Breuer und Kowalewski 1981). Die meisten marinen Lebewesen scheiden Ammoniak ab, daher enthalten marine Proben in der Regel kein Citrullin.

Zusammenfassung der verbesserten OPA-HPLC-Methode

Die vorgehend im einzelnen beschriebenen methodischen Verbesserungen sind in folgender Aufstellung noch einmal in Kurzform dargestellt, welche einen Überblick über den "state of the art" der hier durchgeführten HPLC-Aminosäurenanalytik geben soll:

OPA-HPLC-Aminosäurenanalyse

Geräte: Zwei-Pumpen Hochdruck Gradientensystem mit Fluoreszenzdetektor, automatischer Probenaufgabe und elektronischer Datenaufzeichnung

Säule: Reversed Phase, C18, Spherisorb ODS II, 5 µm Porendurchmesser, 250 mm

Derivatisierung: OPA/ME -Derivatisierung mit 1M Borat/Citrat-Reaktionspuffer (pH 11,0), Mischungsverhältnis Probe:Puffer = 4:1, Reaktionszeit 4 min, Wasserkühlung (10-18 °C)

Laufmittelgradient: Ausgehend von 90-95 % wässriger Pufferlösung (40-50 mM Essigsäure/Acetat-Puffer (pH 5,2-5,6) mit 5% Methanol und 3-5 % THF) und 5-10 % Methanol/Acetonitril (1:1) in stufenförmigem Verlauf bis 50 % Methanol/Acetonitril.

Analysendauer: 50-60 min, bei 1 cm³/min Fließgeschwindigkeit

Detektion: Fluoreszenzdetektion mit $\lambda_{\text{ex}}=335 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}}=450 \text{ nm}$

III.4 Auswertungsverfahren

Die Chromatogramme werden über einen Zweikanalintegrator auf Diskette aufgezeichnet und anschließend auf einem Personal Computer ausgewertet. Die Auswertung erfolgt dabei nach der Methode des internen Standards: Vor der Injektion wird der Probe die künstliche Aminosäure Norleucin als interner Standard zugegeben. Die Fluoreszenzintensität eines einzelnen Aminosäurerivats, ausgedrückt als Peakhöhe oder -fläche, wird dabei ins Verhältnis gesetzt zur Fluoreszenzintensität des Norleucinstandards. Durch Bildung dieses Detektorresponse-Verhältnisses wird die Meßgröße unabhängig von gerätespezifischen Schwankungen der Fluoreszenzintensität, hervorgerufen z.B. durch Schwankungen der Lampenintensität des Detektors, nachlassender Derivatisierungsleistung des Reagenzes, geringe Schwankungen in der Laufmittelzusammensetzung,

Temperaturschwankungen usw. Die Peakintegration erfolgt über Peakhöhe oder -fläche, wobei die Peakhöhenintegration in der Regel eine um ca. 1 % geringere Stabw. zeigt.

Ein Zusatz des internen Standards während oder schon vor der Probenaufarbeitung ist möglich, wurde jedoch nicht praktiziert, da Norleucin sich während der Aufarbeitungsprozedur nicht stellvertretend für alle Aminosäuren verhält; hierzu sind Struktur und chemische Eigenschaften der Aminosäuren zu verschieden. So wird z.B. Norleucin durch die Hydrolyse stärker zerstört als viele andere Aminosäuren, was zu Hydrolyseausbeuten deutlich über 100 % führt, wenn der interne Standard schon vorher zugegeben wurde. Um eine realistische Abschätzung der Wiederfindungsrate der gesamten Probenaufarbeitungsprozedur zu bekommen, wurden alle Einzelschritte (Gefriertrocknen, Hydrolyse, Vakuumzentrifuge) mit Standard-Lösungen durchgeführt. Die durchschnittliche Wiederfindungsrate lag nur bei der Hydrolyse für einige Aminosäuren signifikant unter 100 % (Tabelle 3), die sonstigen Aufarbeitungsschritte können als verlustfrei betrachtet werden.

Die Kalibrierung der Detektorsignale erfolgte mit 5 Standardlösungen verschiedener Konzentration, die höchste fünffach höher als die niedrigste. Die Kalibriergerade wurde durch lineare Regression mit der Nullkonzentration des Reagenzien-Blindwertes als 6. Punkt erstellt. In jeder Probenreihe wurde die Reproduzierbarkeit der Messung anhand wiederholter Standard-Injektionen ermittelt.

Die Linearität der Detektorsignale wurde in einem Versuch über einen Konzentrationsbereich von 3 Größenordnungen (1 pmol/Peak bis 1 nmol/Peak) verfolgt. Die höchsten Konzentrationen wurden dabei nicht mehr vollständig getrennt, bis Faktor 100 (100 pmol) verhielt sich das Detektorsignal jedoch linear zur Konzentration; höhere Konzentrationen müssen entweder verdünnt oder mit anderen Detektoreinstellungen aufgezeichnet werden.

III.5 Analytische Blindwerte, Nachweisempfindlichkeit

Die Bedeutung der Blindwertkonzentrationen für die Aminosäurenbestimmung hängt stark von den untersuchten Proben ab. Für die Untersuchung relativ hochkonzentrierter Proben, dies sind vor allem Partikelproben und Fallenüberstände, fallen die Blindwerte kaum ins Gewicht, während die Untersuchung pelagischer Wasserproben höchste Anforderungen an eine kontaminationsarme Analytik stellt.

Bei der Blindwertbestimmung wird prinzipiell zwischen dem Chromatographie-"blank" und dem Prozedur-"blank" unterschieden. Der Chromatographie-blank ist als Reagenzien-Blindwert zu verstehen, der durch Kontaminationen der verwendeten Reagenzien (Derivatisierungspuffer, Interner Standard, Standard-Aminosäuren sowie Laufmittel und SuWa) hervorgerufen wird.

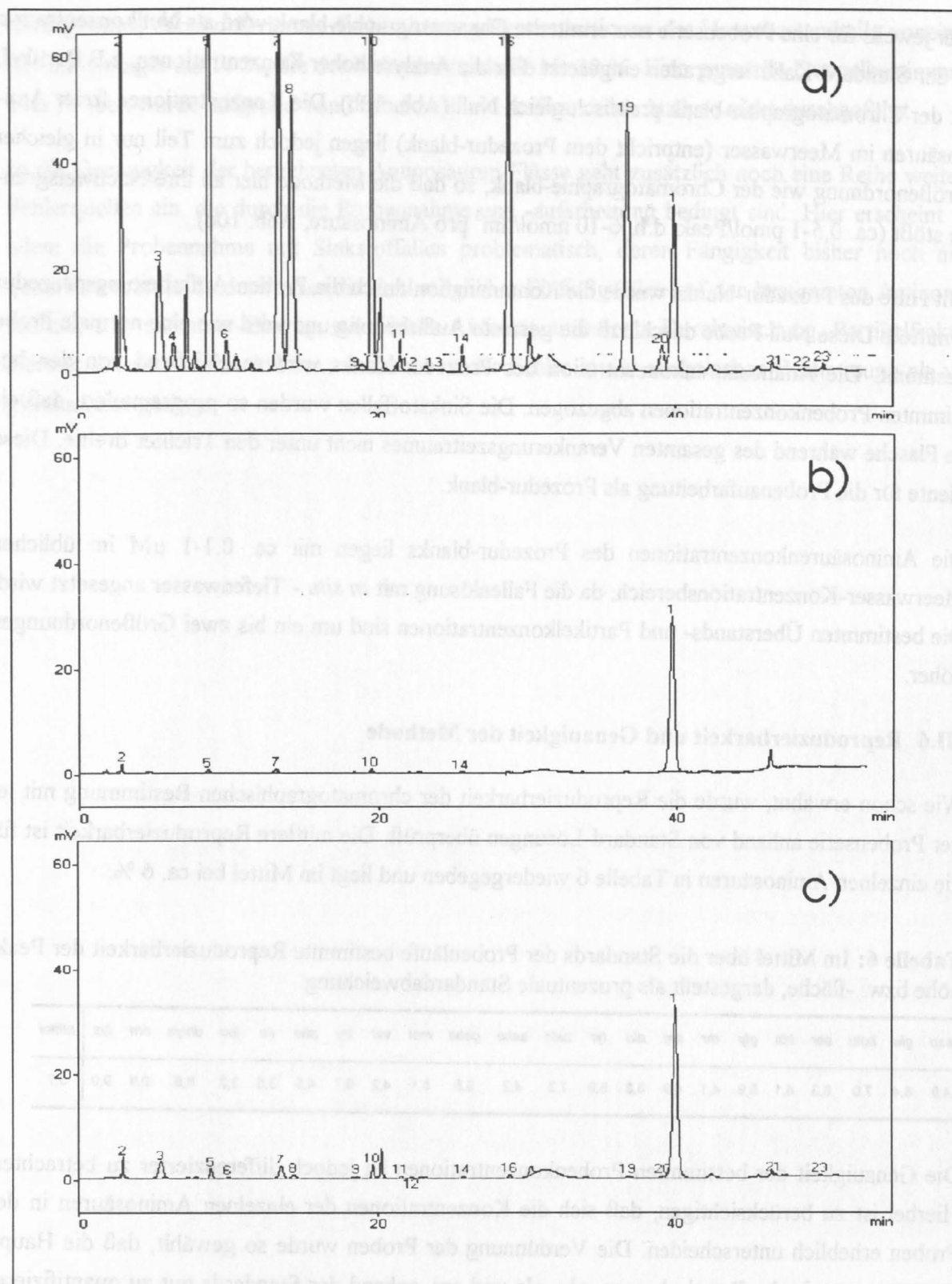


Abb. 11: Beispiel-Chromatogramme aus Verankerung L1 93, 4000 m (alle mit Attenuation 6 gezeigt):

a) DFAA im Überstandswasser (Fl. 15) b) Chromatographie-blank c) Prozedur-blank

1: nor (interner Std.), 2: asp, 3: glu, 4: bglu, 5: ser, 6: his, 7: gly, 8: thr, 9: arg, 10: ala, 11: tyr, 12: bala, 13: aaba, 14: gaba, 16: val, 19: ile, 20: leu, 21: dhlys, 22: orn, 23: lys

Der jeweils für eine Probenserie neu ermittelte Chromatographie-blank wird als Nullkonzentration in der Standard-Kalibriergeraden eingesetzt. Für die Analyse hoher Konzentrationen, z.B. Partikel, ist der Chromatographie-blank praktisch gleich Null (Abb. 10b). Die Konzentrationen freier Aminosäuren im Meerwasser (entspricht dem Prozedur-blank) liegen jedoch zum Teil nur in gleicher Größenordnung wie der Chromatographie-blank, so daß die Methode hier an ihre Nachweisgrenze stößt (ca. 0,5-1 pmol/Peak, d.h. 6-10 nmol/dm³ pro Aminosäure, Abb. 10c).

Mit Hilfe des Prozedur-blanks wurde die Kontamination durch die Proben-Aufarbeitungsprozedur ermittelt. Diese Null-Probe durchläuft die gesamte Aufarbeitung und wird wie eine normale Probe bestimmt. Die Aminosäurenkonzentration des Prozedur-blanks wird anschließend von den bestimmten Probenkonzentrationen abgezogen. Die Sinkstofffallen wurden so programmiert, daß eine Flasche während des gesamten Verankerungszeitraumes nicht unter den Trichter drehte. Diese diente für die Probenaufarbeitung als Prozedur-blank.

Die Aminosäurenkonzentrationen des Prozedur-blanks liegen mit ca. 0.1-1 µM im üblichen Meerwasser-Konzentrationsbereich, da die Fallenlösung mit *in situ* - Tiefenwasser angesetzt wird. Die bestimmten Überstands- und Partikelkonzentrationen sind um ein bis zwei Größenordnungen höher.

III.6 Reproduzierbarkeit und Genauigkeit der Methode

Wie schon erwähnt, wurde die Reproduzierbarkeit der chromatographischen Bestimmung mit jeder Probenserie anhand von Standard-Lösungen überprüft. Die mittlere Reproduzierbarkeit ist für die einzelnen Aminosäuren in Tabelle 6 wiedergegeben und liegt im Mittel bei ca. 6 %.

Tabelle 6: Im Mittel über die Standards der Probenläufe bestimmte Reproduzierbarkeit der Peakhöhe bzw. -fläche, dargestellt als prozentuale Standardabweichung

asp	glu	bglu	ser	his	gly	thr	arg	ala	tyr	bala	aaba	gaba	met	val	trp	phe	ile	leu	dhllys	orn	lys	Mittel
4,9	8,4	7,0	6,3	4,1	5,9	4,1	4,9	3,8	5,9	7,3	4,2	5,8	5,1	4,2	5,7	4,5	3,6	3,2	8,6	9,9	9,0	5,7

Die Genauigkeit der bestimmten Probenkonzentrationen ist jedoch differenzierter zu betrachten. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß sich die Konzentrationen der einzelnen Aminosäuren in den Proben erheblich unterscheiden. Die Verdünnung der Proben wurde so gewählt, daß die Hauptkomponenten, in der Regel gly, asp, glu, ala und ser, anhand der Standards gut zu quantifizieren waren. Für diese kann also eine Bestimmungsgenauigkeit von ca. 6 % angenommen werden. Einige, nur in geringen Mengen vorkommende Aminosäuren werden dabei für eine optimale Quantifizierung zu stark verdünnt, die Peaks werden so klein, daß sich der relative Fehler der Integration erhöht. Dieses Problem läßt sich prinzipiell durch Doppelbestimmung der Proben bei zwei verschiedenen Verdünnungen umgehen. In einzelnen, extremen Fällen wurde eine Doppelbestimmung

durchgeführt; dabei differierten die bestimmten Konzentrationen der Hauptbestandteile voneinander um weniger als 10 %, die der Nebenbestandteile bis 20 %. Eine generelle Doppelbestimmung aller Proben wurde aufgrund von Probenzahl und Aufwand der Analyse nicht durchgeführt.

In die Genauigkeit der berechneten Aminosäuren-Flüsse geht zusätzlich noch eine Reihe weiterer Fehlerquellen ein, die durch die Probennahme und -aufarbeitung bedingt sind. Hier erscheint vor allem die Probennahme mit Sinkstoffallen problematisch, deren Fängigkeit bisher noch nicht quantifizierbar ist. Bedenkt man die Zahl möglicher Einflußgrößen auf den bestimmten Aminosäurenfluß, z.B. swimmer-Eintrag, mikrobielle Aktivität, turbulente Durchmischung, Partikelfraktionierung, laterale Advektion etc., so erscheint der Fehler in der analytischen Bestimmung als vergleichsweise gering.

IV MEßERGEBNISSE

Im folgenden werden die mit den beschriebenen Methoden erhaltenen Meßergebnisse der untersuchten Probenserien dargestellt. Für die Sinkstoffe sind das die Fallenproben der Verankerungen L2 92 A (1000, 3500 m), L2 92 B (1000, 2000, 3500 m), L3 92 (2200, 2900 m) und L1 93 (2000, 4000 m), die Sedimentproben stammen aus Multicorer-Einsätzen der METEOR-Fahrten 21 und 26 (1992 und 1993, 7 Stationen zw. 33°N und 57°N), die Wassersäule wurde 1992 bei Station L2 beprobt (M 21, 5 CTD-Stationen).

IV.1 Sinkstoffe

Die Bestimmung vertikaler Flüsse sinkender Partikel ist ein zentrales Anliegen des internationalen JGOFS-Programms und Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit. Daher soll zunächst das Verfahren zur Berechnung partikulärer Vertikalflüsse vorgestellt werden.

IV.1.1 Partikelflußberechnung: Allgemeines Verfahren

Das Grundprinzip der Berechnung vertikaler Partikelflüsse ist denkbar einfach: Man teilt die aufgefangene Menge an Partikeln bzw. die darin enthaltene Menge Aminosäuren durch Expositionszeit und Fläche der Trichteröffnung und erhält den Partikelfluß in mg bzw. μmol pro m^2 und Tag. Dieses auch heute vielfach noch angewendete Verfahren (z.B. Lohrenz et al. 1992, Lampitt 1992, Haake et al. 1993, Michaels et al. 1994b, Gust et al. 1992, Newton et al. 1994) läßt den wässrigen Überstand in den Fallenflaschen unberücksichtigt.

Es ist inzwischen mehrfach festgestellt worden, daß für zumindest einige ausgewählte Komponenten der Partikelfluß unterbestimmt wird, wenn die durch Rücklösung der gefangenen Partikel im Überstand enthaltene Menge nicht mitgerechnet wird (Körtzinger et al. 1994, Kremling und Streu 1993, Schüller 1993, Honjo und Manganini 1993). Dies wird durch die vorliegenden Ergebnisse der JGOFS-Verankerungen erneut bestätigt. Voraussetzung für die Berücksichtigung der Überstände ist natürlich, daß diese vollständig erhalten bleiben; das heißt, die Probenflaschen müssen dicht gegen das umgebende Meerwasser abschließen. Dies wurde durch die Entwicklung der "Kiel Sediment Trap" realisiert (Kremling et al. *eing.*), und durch Messungen der Azid-Überstandskonzentrationen bestätigt (Lundgreen et al. *in Vorb.*):

Die Konzentration des Vergiftungsmittels Azid wird nach dem Bergen der Verankerung durch Titration mit Jod bestimmt. Sie ist durch die sich überlagernden Prozesse der Diffusion, der Reaktion mit Partikeln, dem turbulenten Wasseraustausch und durch swimmer-Aktivitäten stets kleiner als die Ausgangskonzentration von 10 g/dm^3 . Diese Prozesse führen in ihrer Summe nach einem Jahr Verankerungsdauer für etwa 60 % der Proben zu einem Azidverlust bis zu 20 % der Blindwertkonzentration, etwa 1/5 der Proben verlieren bis zu 40 % der Blindwertkonzentration.

Noch höhere Azidverluste einzelner Proben werden verursacht durch eindringende Fische, technische Fehler beim Auslegen der Verankerung, oder defekte Probenflaschen. Die Blindwertflaschen bleiben während der gesamten Verankerungsdauer im Probensteller, werden jedoch der Trichteröffnung nicht exponiert. Der Azidverlust in den Blindwertflaschen liegt bei $7,5 \pm 5 \%$ der Ausgangskonzentration, demnach sind die Probenflaschen in der Kieler Sinkstoffalle weitgehend dicht gegen das umgebende Meerwasser abgeschlossen.

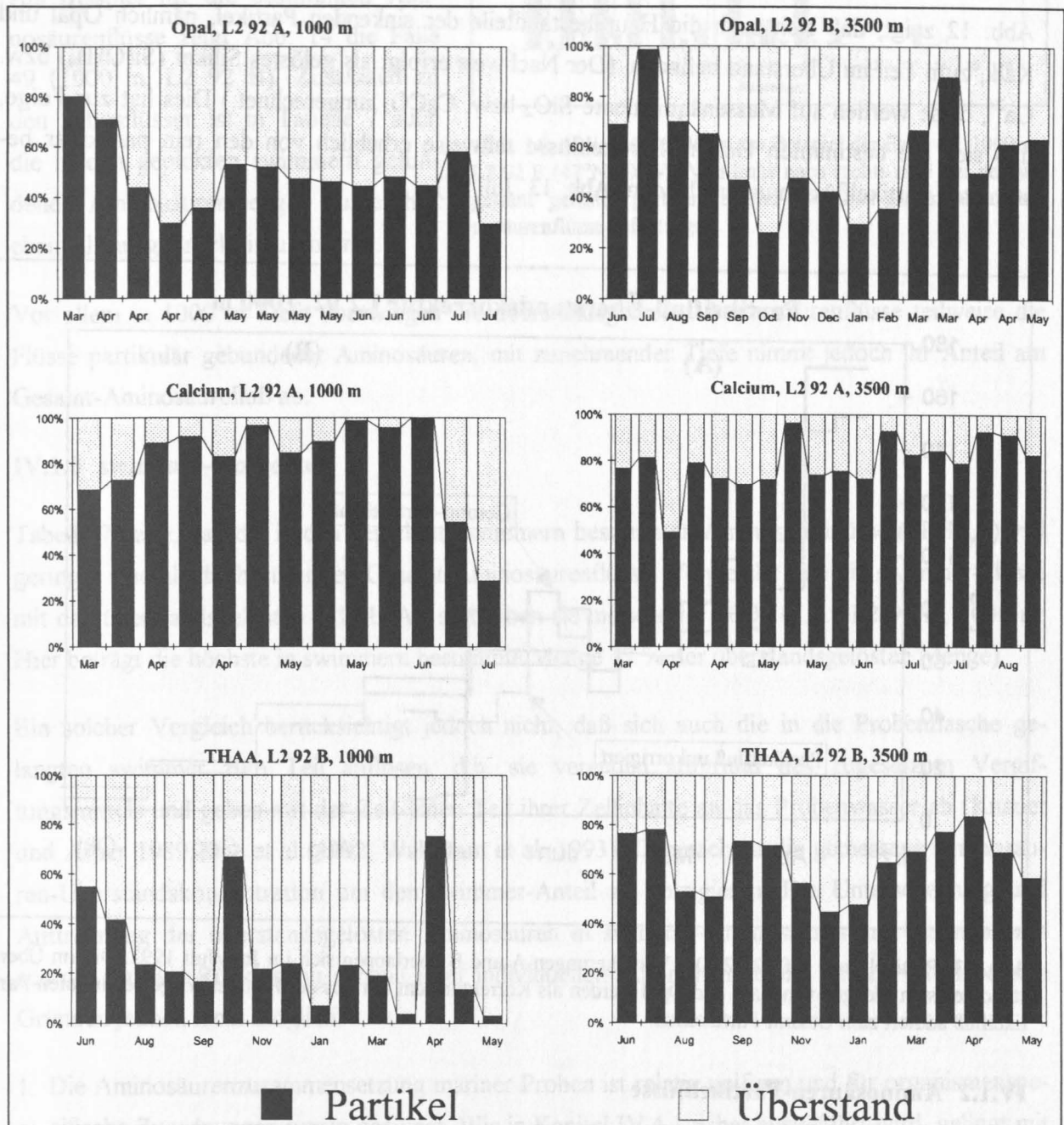


Abb. 12: Partikel-Überstandsverteilung ausgewählter Komponenten in den Verankerungen L2 92 A und B (47°N-20°W). Das Ausmaß der Rücklösung in einer Probe ist abhängig von der betrachteten Komponente und für die einzelnen Fallen und Sammelzeiträume verschieden. So lösen sich Aminosäuren zu hohen Anteilen im Überstand, PCB und Alkenone sind bisher im Überstand nicht nachweisbar.

Das Ausmaß der Rücklösung von Partikeln variiert zwischen den einzelnen Proben und ist vor allem abhängig von der Löslichkeit der betrachteten Komponente. Abb. 12 zeigt die prozentuale Verteilung ausgewählter Komponenten zwischen Partikeln und gelöster Phase des Überstandes von Proben der Verankerungen L2 92 A und B. Die Berechnung des rückgelösten Anteils einer betrachteten Komponente anhand ihrer Löslichkeit gelingt nicht, vielmehr ist die Rücklösung abhängig von den gefangenen Partikeln und variiert stark zwischen den Proben.

Abb. 12 zeigt, daß sich auch die Hauptbestandteile der sinkenden Partikel, nämlich Opal und Kalk, zum Teil im Überstand befinden. (Der Nachweis erfolgt als gelöstes Silikat (Si(OH)_4) bzw. Ca^{2+} , diese werden auf Massenäquivalente SiO_2 bzw. CaCO_3 umgerechnet.) Dies hat zur Folge, daß sich die bestimmten Gesamt-Partikelflüsse teilweise erheblich von den rein partikulär bestimmten Partikelflüssen unterscheiden (Abb. 13, Juli 92).

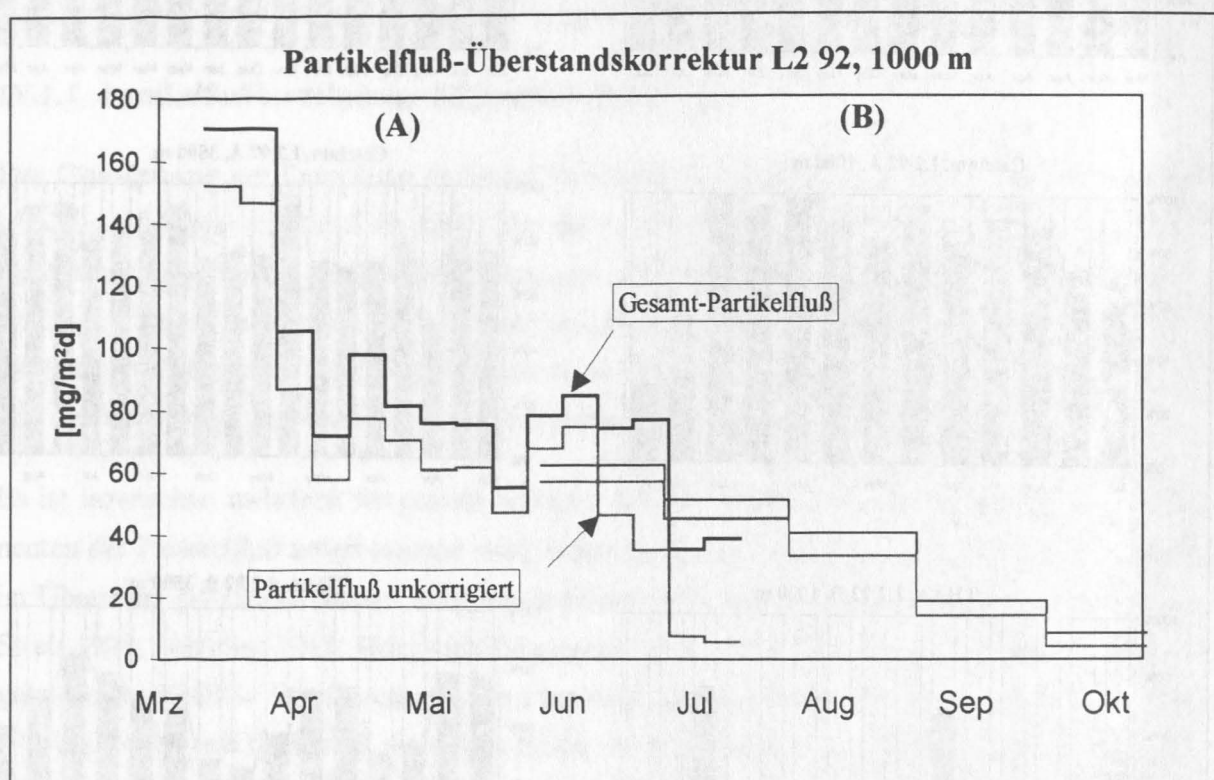


Abb. 13: Partikelflüsse auf L2 92. Die Verankerungen A und B überlappen sich im Juni/Juli 1992. Die im Überstand gelösten Mengen von Kalk und Opal werden als Korrektur dem nur aus der Partikelmenge bestimmten Partikelfluss addiert zum Gesamt-Partikelfluss.

IV.1.2 Aminosäuren-Partikelflüsse

Wie aus Abb. 12 ersichtlich, tragen die im Überstand gelösten Aminosäuren ganz erheblich zum Gesamt-Aminosäurenfluß bei, ihr Anteil beträgt im Mittel ca. 50%. Die einzelnen, in Überstand und Partikeln bestimmten Aminosäurenflüsse sind in Tabelle 7 zusammengefaßt. Die gelösten Aminosäuren wurden für die meisten Proben unterschieden zwischen "frei gelöst" (DFAA) und

"gesamt gelöst" (TDHAA), der Unterschied zwischen diesen ist jedoch in den meisten Fällen sehr klein, d.h. die Aminosäuren lösen sich vorwiegend als freie Säuren im Überstandswasser, der Anteil gelöster Proteine und Peptide ist gering. Als Beispiel für die bestimmten Aminosäurenflüsse zeigt Abb. 14 die Falle 49 (1000 m, L2 92 B). Zusätzlich zu den Fallenflüssen ist in Tabelle 7 auch die in den gepickten schwimmern gefundene Aminosäurenmenge aufgeführt, ebenfalls ausgedrückt in $\mu\text{mol}/\text{m}^2\text{d}$.

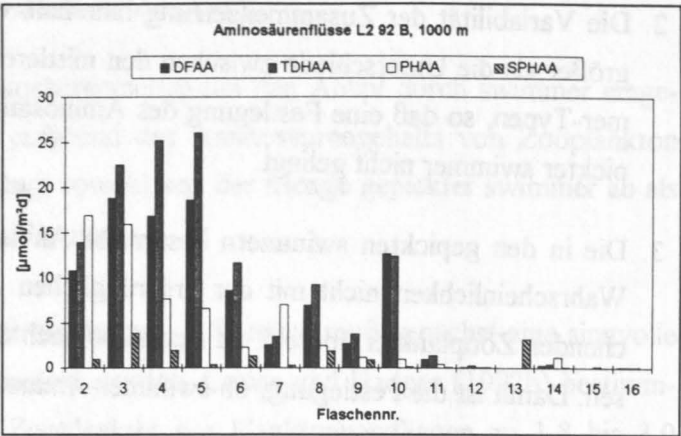


Abb. 14: Aminosäurenflüsse am Beispiel der Falle 49, 1000 m, L2 92 B (47°N-20°W). Von links nach rechts sind frei gelöste, gesamt gelöste, partikuläre und swimmer-partikuläre Aminosäurenflüsse aufgetragen.

Vor allem in 1000 m Tiefe überwiegen die überstandsgelösten Aminosäurenflüsse teilweise die Flüsse partikulär gebundener Aminosäuren, mit zunehmender Tiefe nimmt jedoch ihr Anteil am Gesamt-Aminosäurefluß ab.

IV.1.3 swimmer-Korrektur

Tabelle 7 zeigt, daß die in den gepickten schwimmern bestimmten Aminosäureflüsse (SPHAA) viel geringer sind als die bestimmten Gesamt-Aminosäurenflüsse. Vergleicht man die swimmer-Flüsse mit den überstandsgelösten (TDHAA), so bleiben sie meist unter 20 % (z.B. L2 92 B, 1000 m: Hier beträgt die höchste in schwimmern bestimmte Menge 17 % der überstandsgelösten Menge).

Ein solcher Vergleich berücksichtigt jedoch nicht, daß sich auch die in die Probenflasche gelangten swimmer zum Teil auflösen, d.h. sie verenden aufgrund des zugesetzten Vergiftungsmittels und geben mit der Zeit einen Teil ihrer Zellinhalte an das Probenwasser ab (Knauer und Asper 1989, Lee et al. 1992, Wakeham et al. 1993). Demnach ist die gemessene Aminosäuren-Überstandskonzentration um den swimmer-Anteil zu korrigieren. Die Unterscheidung und Auftrennung der überstandsgelösten Aminosäuren in swimmer-Aminosäuren und Aminosäuren aus der Partikel-Rücklösung anhand ihrer individuellen Zusammensetzung ist aus verschiedenen Gründen jedoch nicht möglich:

1. Die Aminosäurezusammensetzung mariner Proben ist relativ uniform und für organismenspezifische Zuordnungen wenig geeignet. Wie in Kapitel IV.4.1 näher ausgeführt wird, gelingt mit Hilfe statistischer Methoden zwar die Unterscheidung zwischen Sinkstoffen und SPM bzw. Sediment, swimmer-Aminosäuren unterscheiden sich jedoch nicht signifikant von denen sinkender Partikel.

2. Die Variabilität der Zusammensetzung innerhalb eines swimmer-Typus' (z.B. Copepoden) ist größer als die Unterschiede zwischen den mittleren Zusammensetzungen verschiedener swimmer-Typen, so daß eine Festlegung des Aminosäureeintrags anhand des Typenspektrums gepickter swimmer nicht gelingt.
3. Die in den gepickten swimmern bestimmte Aminosäurezusammensetzung stimmt mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht mit der ursprünglichen Aminosäurezusammensetzung der entsprechenden Zooplankter überein, da sich diese nach der Vergiftung im Überstand teilweise auflösen. Damit ist die Festlegung, ob swimmer-Aminosäure oder nicht, anhand der bestimmten Zu-

Tabelle 7: Aminosäuren-Summenflüsse der Stationen L1-L3 in den Jahren 1992-1993 in $\mu\text{mol}/\text{m}^2\text{d}$. Das Datum ist jeweils der Beginn des neuen Sammelzeitraumes, Abk. s. Verzeichnis am Textanfang.

L2 92 A, 1000 m					L2 92 B, 1000 m									
Datum	PHAA	DFAA	TDHAA	SPHAA	Datum	PHAA	DFAA	TDHAA	SPHAA	Datum	PHAA	DFAA	TDHAA	SPHAA
27.3.92	12,05	6,99	5,72	0,58	10.6.92	16,93	10,78	13,93	0,99					
4.4.92	10,87	12,94	16,24	0,38	8.7.92	15,91	18,87	22,48	3,85					
12.4.92	6,38	7,17	24,91	0,14	5.8.92	7,66	16,85	25,22	1,96					
20.4.92	11,33	42,49	35,40	4,81	2.9.92	6,66	18,58	26,08	0,31					
28.4.92	7,46	12,90	12,89	1,71	30.9.92	2,33	8,64	11,69	1,28					
6.5.92	8,85	8,86	10,13	1,14	28.10.92	7,07	2,60	3,52	0,22					
14.5.92	3,87	7,38	11,00	0,94	25.11.92	2,53	6,98	9,27	1,86					
22.5.92	15,57	11,96	9,85	0,37	23.12.92	1,16	2,70	3,77	0,85					
30.5.92	11,64	8,59	8,20	0,67	20.1.93	0,93	12,67	12,42	0,12					
7.6.92	2,04	6,76	7,28	0,15	17.2.93	0,41	0,93	1,37	0,08					
15.6.92	7,71	8,16	9,02	0,42	17.3.93	0,06	0,05	0,28	0,05					
23.6.92	6,40	9,44	8,88	1,38	31.3.93									
1.7.92	11,39	0,96	2,15	2,09	14.4.93	1,18	0,28	0,39	0,08					
9.7.92	6,31	19,12	39,62	1,67	28.4.93	0,14	0,00	0,00	0,00					
17.7.92	3,19	2,93	4,54	0,00	12.5.93	0,04	0,08	0,18	0,00					
25.7.92	4,76	9,53	21,20	0,00	26.5.93									
2.8.92	43,34	0,36	0,80	0,00										
10.8.92	10,02	1,68	3,33	0,00										
18.8.92														

L2 92 A, 2000 m					L2 92 B, 2000 m					L3 92, 2200 m				
Datum	PHAA	DFAA	TDHAA	SPHAA	Datum	PHAA	DFAA	TDHAA	SPHAA	Datum	PHAA	DFAA	TDHAA	SPHAA
10.6.92	12,88	1,22	11,94	3,66	10.6.92	11,50	27,19	15,66	0,39	10.6.92	11,50	27,19	15,66	0,39
8.7.92	10,72	1,50	15,28	1,93	8.7.92	11,07	16,39	9,62	0,18	17.10.93	1,36			1,78
5.8.92	17,21	1,01	8,89	2,41	5.8.92	3,08	10,22	7,25	0,53	13.11.93	1,37			1,62
2.9.92	3,90	10,75	9,83	0,44	2.9.92	5,45	6,24	3,71	0,20	10.12.93	6,70			1,35
30.9.92	5,35	23,52	21,11	6,97	30.9.92	5,59	8,62	4,81	0,38	6.1.94	1,57			1,02
28.10.92	5,64	12,61	10,78	4,03	28.10.92	3,93	6,91	5,67	0,94	19.1.94	23,84			40,27
25.11.92	33,42	8,24	10,38	0,04	25.11.92	2,16	11,38	6,03	0,02	19.1.94	10,00			1,42
23.12.92	19,08	15,54	17,42	0,06	23.12.92	2,71	14,54	11,88	0,61	12.2.94	23,77			2,45
20.1.93	8,36	1,87	2,27	0,06	20.1.93	1,69	5,82	3,82	0,33	14.2.94	18,78			1,76
17.2.93	13,58	5,99	7,16	0,77	17.2.93	0,25	1,78	0,43	0,35	27.2.94	10,22			6,44
17.3.93	1,54	1,22	1,94	0,00	17.3.93	11,66	5,02	6,79	0,27	12.3.94	18,83			1,04
31.3.93	0,49	1,85	2,82	0,00	31.3.93	1,52	1,71	0,90	0,00	25.3.94	16,09			2,24
14.4.93	1,23	1,46	2,13	0,07	14.4.93	0,30	2,47	1,08	0,21	7.4.94	9,92			2,42
28.4.93	0,24	1,03	1,43	0,08	28.4.93	0,52	0,61	0,19	0,04	20.4.94	14,14			7,39
12.5.93	86,14	0,30	4,35	0,09	12.5.93					3.5.94	18,77			1,86
26.5.93										16.5.94	19,14			1,94
										12.6.94	10,11			2,09
										9.7.94	19,36			44,42
										5.8.94	5,76			2,43
										1.9.94				

L2 92 A, 3500 m					L2 92 B, 3500 m					L3 92, 2900 m				
Datum	PHAA	DFAA	TDHAA	SPHAA	Datum	PHAA	DFAA	TDHAA	SPHAA	Datum	PHAA	DFAA	TDHAA	SPHAA
27.3.92	1,48	0,06	0,16	0,00	10.6.92	6,22	1,22	1,93	0,00	10.6.92	3,96		0,63	0,07
4.4.92	0,50	1,10	1,41	0,00	8.7.92	5,70	1,17	1,62	0,00	8.7.92	7,88		0,35	0,00
12.4.92	0,35	0,04	0,40	0,00	5.8.92	2,00	1,35	1,79	0,04	5.8.92	8,18		2,83	0,01
20.4.92	0,97	0,07	0,10	0,00	2.9.92	4,47	3,43	4,34	0,08	2.9.92	9,26		7,36	0,08
28.4.92	0,75	0,89	1,06	0,00	30.9.92	3,27	0,78	1,19	0,00	30.9.92	7,27		3,53	0,11
6.5.92	0,30	1,00	0,98	0,00	28.10.92	1,42	0,36	0,56	0,00	28.10.92	6,16		1,42	0,00
14.5.92	0,87	0,86	0,65	0,12	25.11.92	1,07	0,40	0,83	0,02	25.11.92	0,84		1,09	0,12
22.5.92	1,33	0,36	0,60	0,00	23.12.92	1,02	0,69	1,26	0,23	23.12.92	1,21		3,49	0,12
30.5.92	1,11	0,43	0,72	0,00	20.1.93	1,01	0,28	1,12	0,03	20.1.93	3,09		2,62	0,07
7.6.92	0,40	0,41	0,52	0,00	17.2.93	0,50	0,14	0,28	0,01	17.2.93	0,10		2,41	0,29
15.6.92	0,19	0,36	0,38	0,00	17.3.93	1,78	0,35	0,81	0,00	17.3.93	2,54		0,76	0,00
23.6.92	0,17	0,50	0,62	0,00	31.3.93	3,03	0,23	0,90	0,00	31.3.93	0,53		0,49	0,00
1.7.92	0,37	0,29	0,09	0,00	14.4.93	3,06	0,27	0,61	0,00	14.4.93	0,37		0,59	0,00
9.7.92	0,26	0,19	0,44	0,00	28.4.93	0,86		0,40	0,00	28.4.93			1,11	0,00
17.7.92	0,19	0,24	0,17	0,04	12.5.93	2,88		2,06	0,00	12.5.93				
25.7.92	0,52	9,53	0,50	0,00	26.5.93									
2.8.92	0,22	0,36	0,29	0,00										
10.8.92	0,66	1,68		0,00										
18.8.92														

L1 93, 2000 m					L1 93, 4000 m				
Datum	PHAA	DFAA	TDHAA	SPHAA	Datum	PHAA	DFAA	TDHAA	SPHAA
20.9.93	1,36			1,78	20.9.93	0,59	0,40	0,61	
17.10.93	1,37			1,62	17.10.93	0,74	0,11	0,25	
13.11.93	6,70			1,35	13.11.93	0,90	0,12	0,22	
10.12.93	1,57			1,02	10.12.93	0,74	0,30	1,91	
6.1.94	23,84			40,27	6.1.94	1,86	0,14	1,96	
19.1.94	10,00			1,42	19.1.94	1,38	0,11	2,01	
12.2.94	23,77			2,45	12.2.94	2,07	0,52	1,00	
14.2.94	18,78			1,76	14.2.94	3,07	0,73	1,52	
27.2.94	10,22			6,44	27.2.94	0,77	0,29	0,20	
12.3.94	18,83			1,04	12.3.94	1,46	0,35	0,45	
25.3.94	16,09			2,24	25.3.94	6,40	1,88	3,13	
7.4.94	9,92			2,42	7.4.94	1,07	0,69	1,19	
20.4.94	14,14			7,39	20.4.94	2,55	0,37	0,67	
3.5.94	18,77			1,86	3.5.94	1,30	0,29	1,21	
16.5.94	19,14			1,94	16.5.94	1,77	0,43	0,77	
12.6.94	10,11			2,09	12.6.94	1,20	0,17	0,26	
9.7.94	19,36			44,42	9.7.94	0,99	0,31	0,41	
5.8.94	5,76			2,43	5.8.94	2,19	0,54	0,49	
1.9.94					1.9.94				

sammensetzung der ungelösten swimmer-Reste nicht sinnvoll.

Die Korrektur der überstandsgelösten Aminosäurenmenge um den Anteil durch swimmer eingetragener Aminosäuren wurde daher allein aufgrund des Aminosäuregehalts von Zooplankton durchgeführt. Die Höhe dieser Korrektur hängt sowohl von der Menge gepickter swimmer ab als auch von dem geschätzten Grad der Zellauflösung.

Um den Aminosäureeintrag durch swimmer abschätzen zu können, muß zunächst eine sinnvolle Annahme über deren Aminosäuregehalt gemacht werden. Cowie und Hedges (1992b) bestimmten den Aminosäuregehalt verschiedener Zooplankter aus Planktonnetzfangen zu 1,8 bis 3,0 $\mu\text{mol/mg}$. Geht man von diesen Zahlen auch für die swimmer aus und legt bei gegebener Aminosäurenzusammensetzung eine mittlere Molmasse von 100 g/mol zugrunde, so enthält 1 mg lebender swimmer ca. 180-300 μg Aminosäuren bezogen auf das Trockengewicht. Da es sich bei schwimmern gegenüber sinkenden Partikeln um frischeres Material handelt, ist die Annahme berechtigt, daß von diesen prozentual mehr in Lösung geht als von den Sinkstoffen, die schon einen mehr oder weniger langen Weg durch die Wassersäule hinter sich haben. Diese lösen sich aber zu etwa 50 % im Fallenüberstand auf, so daß für die swimmer-Aminosäuren 70 % Auflösung im Überstand angenommen wird. Damit werden in den gepickten schwimmern also nur ca. 30 % der ursprünglichen Zooplankton-Aminosäuren bestimmt.

Die geschätzte 70 % -Auflösung der swimmer-Aminosäuren bedeutet bei obigem Gehalt einen Gewichtsverlust von 126-210 μg pro mg Trockengewicht. Auch andere Zellbestandteile, z.B. Zucker, Lipide, lösen sich teilweise im Überstand (Wakeham et al. 1993). Da die Aminosäuren in der Regel deutlich weniger als 50 % des gesamten organischen Kohlenstoffs ausmachen, wird ein zusätzlicher Gewichtsverlust der swimmer durch Lösen anderer organischer Verbindungen von ca. 20 % (200 $\mu\text{g/mg}$ Trockengew.) angenommen.

Dies bedeutet, daß von 1 mg "Lebend-Trockengewicht" nur 60-70 % "Tot-Trockengewicht" gepickt werden. Umgekehrt entspricht demnach 1 mg gepickter swimmer-Trockenmasse 1,43 - 1,67 mg ursprünglich in die Probe eingetragener swimmer-Trockenmasse. Mit obigem Aminosäuregehalt werden somit zwischen 2,5 und 5 μmol Aminosäuren pro mg gepickter swimmer-Trockenmasse eingetragen.

Für Zooplankton-swimmer (Copepoden, Polychaeten, u.a.) wurde der Aminosäureeintrag mit 4 $\mu\text{mol/mg}$ (trocken) abgeschätzt. Für größere swimmer wie Amphipoden und kleine Garnelen ist dieser Wert zu hoch, da hier das Verhältnis Zellwand/Zellinhalt größer ist. Der Aminosäureeintrag großer swimmer wurde mit 2,6 $\mu\text{mol/mg}$ abgeschätzt. Der Wert ergibt sich bei Annahme von 1,8 $\mu\text{mol/mg}$ Lebend-Aminosäuregehalt (unterer Bereich des Zooplankton-range) und 50 % Aminosäure-Lösung im Überstand.

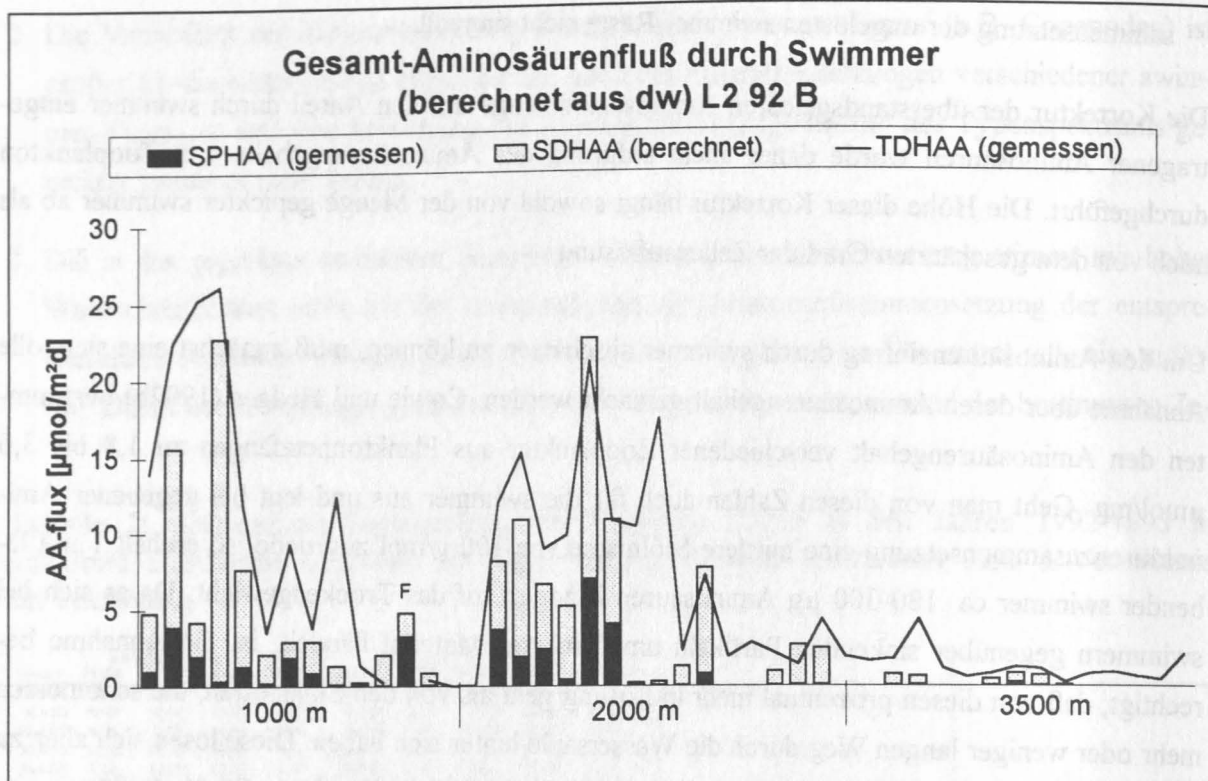


Abb. 15: Gesamt-Aminosäureneintrag durch swimmer (gelöst, SDHAA + partikulär, SPHAA) und Summe der überstandsgelösten Aminosäuren (TDHAA), Station L2 92. Die gelösten swimmereinträge ergeben sich aus der Differenz der über das swimmer-Trockengewicht abgeschätzten Gesamt-swimmereinträge und den direkt bestimmten partikulären swimmer-Aminosäuren. F = Fisch; hier sind TDHAA um Größenordnungen höher und daher nicht gezeigt.

Die aus dieser Berechnung resultierenden swimmer-Einträge sind in Abb. 15 den im Überstand gelösten Aminosäuren (TDHAA) gegenübergestellt. Die Menge der im Überstand gelösten swimmer-Aminosäuren (SDHAA) ergibt sich aus der Differenz zwischen dem nach obiger Abschätzung berechneten Gesamt-swimmer-Aminosäureneintrag und der in den swimmern bestimmten Aminosäurenmenge (SPHAA). Es zeigt sich, daß hohe Aminosäurenkonzentrationen im Überstand meist auch mit großen Aminosäureneinträgen durch swimmer gekoppelt sind.

Eine positive Korrelation zwischen im Überstand frei gelösten Aminosäuren und der Menge entfernter swimmer wurde auch gefunden von Lee et al. (1992) und ist für die Station L2 92 gezeigt in Abb. 16. Die Steigung

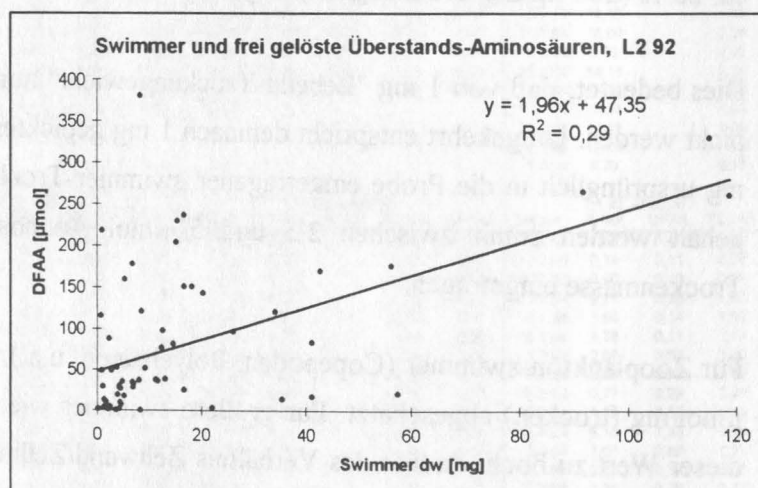


Abb. 16: Korrelation zwischen frei im Überstand gelösten Aminosäuren und der Menge entfernter swimmer, gemessen in mg netto-Trockengewicht, für die Station L2 92

der Ausgleichsgeraden zwischen DFAA-Konzentration und swimmer-Trockengewicht wird hierin wesentlich bestimmt durch die Proben mit hohen swimmer-Gewichten. Dies sind auch die Proben, in denen die größten swimmer-Typen (Garnelen und große Amphipoden) gefunden wurden. Die Steigung von knapp $2 \mu\text{mol}/\text{mg}$ stimmt daher in etwa mit dem für diese swimmer angenommenen Aminosäuregehalt überein.

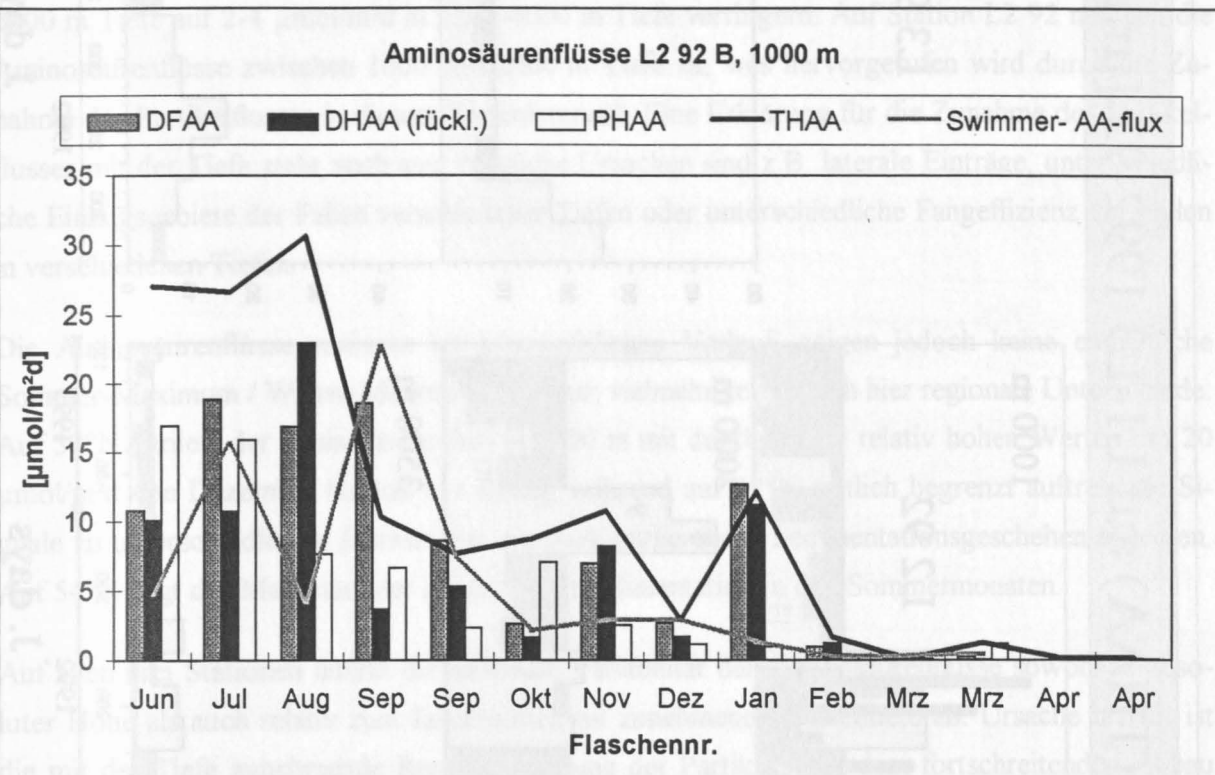


Abb. 17: Aminosäuren-Summenflüsse, Falle 49, L2 92 B, 1000 m. DFAA= Im Überstand frei gelöste Aminosäuren, DHAA (rückl.)= Gesamt-hydrolysierbare Aminosäuren im Überstand (korrigiert um den swimmer-Anteil), dies sind die überstandsgelösten Aminosäuren aus der Partikelrücklösung. PHAA= In den Sinkstoffpartikeln bestimmte Aminosäuren, THAA= Summe aus PHAA und DHAA = Gesamt-Aminosäurenfluß.

Die bestimmten Überstands-Aminosäurenkonzentrationen wurden für die Berechnung der Gesamt-Aminosäurenflüsse um den swimmer-Anteil korrigiert. Abb. 17 zeigt die swimmer-korrigierten Flüsse am Beispiel der Falle 49 (L2 92 B, 1000 m) im Vergleich mit dem berechneten Gesamt-swimmer-Aminosäurenfluß. Der Vergleich macht deutlich, daß die bestimmten swimmer-Aminosäurenflüsse von gleicher Größenordnung sein können wie die erzielten Gesamt-Aminosäurenflüsse (THAA). Eine swimmer-Korrektur der berechneten Aminosäurenflüsse ist daher zwingend notwendig.

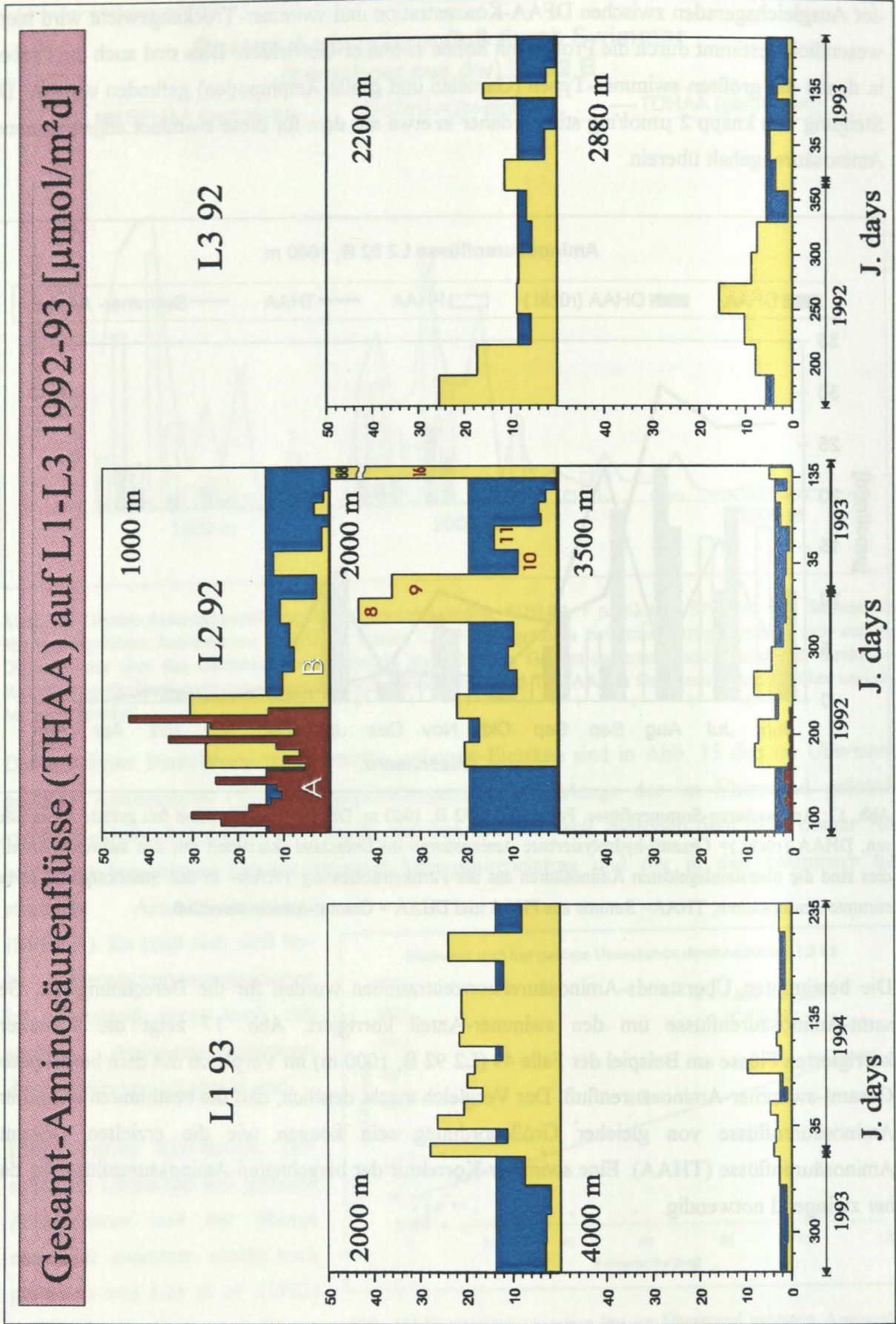


Abb. 18: Gesamt-Aminosäurenfluß in drei Klimazonen des Nordatlantiks, 1992/93. Blaue Flächen sind Jahresflüsse in $\mu\text{mol}/\text{m}^2\text{d}$. Die Proben 8-11 (L2 92 B, 2000 m) haben einen außergewöhnlich hohen Aminosäuregehalt.

IV.1.4 Gesamt-Aminosäurenflüsse

Abb. 18 zeigt alle bestimmten Gesamt-Aminosäurenflüsse der drei JGOFS-Stationen L1, L2, L3. Die gezeigten Aminosäurenflüsse vergleichbarer Tiefenniveaus sind bei allen Stationen von gleicher Größenordnung und nehmen unterhalb 2000 m mit der Tiefe ab. Dies wird besonders deutlich beim Vergleich der Jahresgesamttflüsse (blaue Flächen), welche sich von 10-20 $\mu\text{mol}/\text{m}^2\text{d}$ in 2000 m Tiefe auf 2-4 $\mu\text{mol}/\text{m}^2\text{d}$ in 3500-4000 m Tiefe verringern. Auf Station L2 92 nehmen die Aminosäurenflüsse zwischen 1000 und 2000 m Tiefe zu, was hervorgerufen wird durch die Zunahme des Partikelflusses in diesem Tiefenintervall. Eine Erklärung für die Zunahme des Partikelflusses mit der Tiefe steht noch aus, mögliche Ursachen sind z.B. laterale Einträge, unterschiedliche Einzugsgebiete der Fallen verschiedener Tiefen oder unterschiedliche Fangeffizienz der Fallen in verschiedenen Tiefen.

Die Aminosäurenflüsse variieren im jahreszeitlichen Verlauf, zeigen jedoch keine einheitliche Sommer-Maximum / Winter-Minimum-Struktur; vielmehr zeigen sich hier regionale Unterschiede: Auf 33°N variiert der Aminosäurenfluß in 2000 m mit durchgehend relativ hohen Werten um 20 $\mu\text{mol}/\text{m}^2\text{d}$ von Dezember bis Juli nur wenig, während auf 47°N zeitlich begrenzt auftretende Signale zu unterschiedlichen Jahreszeiten ein stark variierendes Sedimentationsgeschehen anzeigen. Auf 54°N liegt das Maximum der Aminosäuresedimentation in den Sommermonaten.

Auf allen drei Stationen nimmt die saisonale Variabilität der Aminosäurenflüsse sowohl in absoluter Höhe als auch relativ zum Jahresmittel mit zunehmender Fallentiefe ab. Ursache hierfür ist die mit der Tiefe zunehmende Remineralisierung der Partikel. Aus dem fortschreitenden Abbau organischer Substanz während des Absinkens bleiben in der Tiefsee nur noch die refraktionären Reste, welche die saisonalen Veränderungen an der Oberfläche in ihrer Menge und Zusammensetzung nur wenig widerspiegeln. Dies wird für die Aminosäuren eingehend diskutiert in Kapitel V.3.

IV.1.5 Aminosäuregehalt der Partikel

Die bestimmten Gesamt-Aminosäuren- und Gesamt-Partikelflüsse laufen nicht immer so parallel, wie das für L3 92 in Abb. 32 gezeigt ist. Dies wird durch den variablen Aminosäuregehalt der sinkenden Partikel hervorgerufen. Die in den Sinkstoffen gemessenen Aminosäuregehalte (THAA/TPF [$\mu\text{mol}/\text{mg}$]) sind in Tabelle 8 zusammengefaßt.

Die Aminosäuregehalte unterliegen saisonalen Schwankungen, wobei die höchsten Aminosäuregehalte in den Wintermonaten zu Zeiten niedrigen Gesamtpartikelflusses auftreten. Diese inverse Beziehung zwischen Partikelfluß und Partikelgehalt ist auch für PCB und Alkane beobachtet worden (Duinker 1986) und für die Aminosäuren (L2 92) gezeigt in Abb. 19.

Tabelle 8: Gesamt-Aminosäuregehalte (THAA/TPF) der drei Stationen L1-L3 in µmol/mg

L2 92 A			L2 92 B				L3 92			L1 93		
Datum	1000 m	3500m	Datum	1000 m	2000 m	3500m	Datum	2200 m	2900 m	Datum	2000 m	4000 m
27. Mar 92	0,08	0,02	10. Jun 92	0,44	0,17	0,08	10. Jun 92	0,22	0,04	20. Sep 93	0,16	0,03
04. Apr 92	0,14	0,02	08. Jul 92	0,52	0,21	0,08	08. Jul 92	0,17	0,10	17. Oct 93	0,14	0,03
12. Apr 92	0,29	0,00	05. Aug 92	0,75	0,47	0,07	05. Aug 92	0,14	0,08	13. Nov 93	0,73	0,04
20. Apr 92	0,25	0,01	02. Sep 92	0,55	0,56	0,15	02. Sep 92	0,13	0,13	10. Dec 93	0,26	0,08
28. Apr 92	0,13	0,02	30. Sep 92	0,76	0,45	0,10	30. Sep 92	0,12	0,09	06. Jan 94	0,91	0,07
06. May 92	0,13	0,01	28. Oct 92	0,66	0,59	0,10	28. Oct 92	0,21	0,06	19. Jan 94	0,22	0,05
14. May 92	0,15	0,02	25. Nov 92	1,56	2,80	0,07	25. Nov 92	0,21	0,07	01. Feb 94	0,16	0,03
22. May 92	0,33	0,03	23. Dec 92	1,02	1,02	0,15	23. Dec 92	0,56	0,16	14. Feb 94	0,12	0,02
30. May 92	0,25	0,03	20. Jan 93	2,83	0,89	0,18	20. Jan 93	0,14	0,34	27. Feb 94	0,26	0,01
07. Jun 92	0,07	0,01	17. Feb 93	1,65	1,31	0,12	17. Feb 93	0,09	0,31	12. Mar 94	0,20	0,02
15. Jun 92	0,12	0,01	17. Mar 93	3,63	0,36	0,12	17. Mar 93	1,78	0,04	25. Mar 94	0,16	0,10
23. Jun 92	0,09	0,01	31. Mar 93	0,00	0,31	0,08	31. Mar 93	0,31	0,08	07. Apr 94	0,19	0,02
01. Jul 92	0,15	0,00	14. Apr 93	0,14	0,37	0,10	14. Apr 93	0,04	0,11	20. Apr 94	0,59	0,05
09. Jul 92	0,60	0,01	28. Apr 93	0,02	0,17	0,04	28. Apr 93	0,18	0,98	03. May 94	0,25	0,03
17. Jul 92	0,15	0,00	12. May 93	2,15	0,48	0,13	12. May 93	Hiefloch		16. May 94	0,28	0,07
25. Jul 92	1,20	0,01	26. May 93	Hiefloch						12. Jun 94	0,44	0,03
02. Aug 92	1,24	0,01								09. Jul 94	1,05	0,04
10. Aug 92	1,31	0,01								05. Aug 94	0,50	0,13
18. Aug 92	Hiefloch									01. Sep 94	Hiefloch	

Der saisonale Verlauf der Aminosäuregehalte ist für die einzelnen Fallentiefen einer Verankerung durchaus unterschiedlich und außerdem davon abhängig, auf welche Größe die Aminosäurenflüsse bezogen werden. Drückt man den Aminosäuregehalt z.B. in bezug auf den organischen Kohlenstoff (POC) aus, ergibt sich ein teilweise anderer Saisonalitätsverlauf als mit gewichtsbezogenen

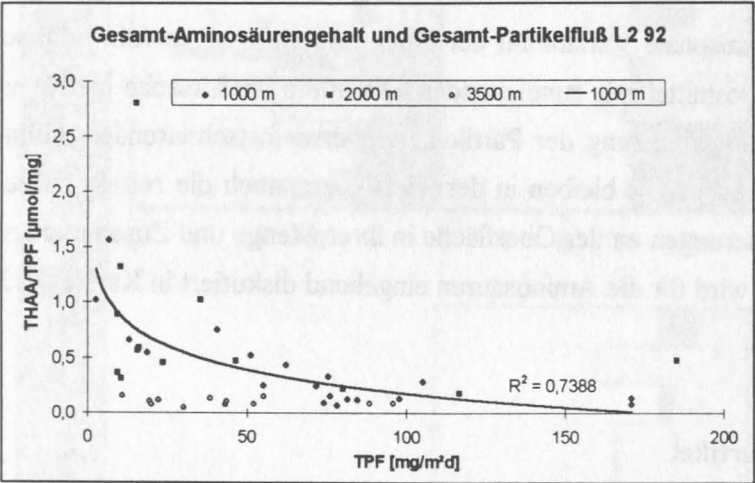


Abb. 19: Abnahme des Aminosäuregehalts mit zunehmendem Partikelfluß, Station L2 92

eher gering, was für 47°N-20°W durch Untersuchungen von Spurenelementen gezeigt werden konnte (Kremling, pers. Mitt.). Die verschiedenen Darstellungen des Aminosäuregehalts können hier gleichberechtigt zur Beschreibung des marinen Partikelflusses herangezogen werden. Für Spurenmetalluntersuchungen im subtropischen Atlantik ist der aeolische Eintrag terrigener Staubpartikel eine wesentliche Quelle (Kremling und Streu 1993).

Sucht man nach Zusammenhängen der bestimmten Aminosäuregehalte mit anderen Größen, so lassen sich zusätzlich zu der schon erwähnten inversen Beziehung zum Partikelfluß weitere Kor-

Aminosäuregehalten (Abb. 20). Die Berechnung eines auf organischen Kohlenstoff normierten Aminosäuregehalts ist vor allem in küstennahen Gebieten wichtig, um Schwankungen im Mineralgehalt der Partikel durch Eintrag terrigenen Materials auszugleichen (Cowie und Hedges 1992b, Hedges et al. 1988a,b), im offenen Ozean ist der terrigene Eintrag

relationen aufstellen:

1. Der partikuläre Aminosäuregehalt steigt linear mit dem POC-Gehalt an (Abb. 21a). Ausnahmen bilden lediglich die Proben 8, 10, 11 und 16 der 2000 m -Falle, deren Aminosäuregehalt erheblich über der gefundenen PHAA-POC-Beziehung liegt.

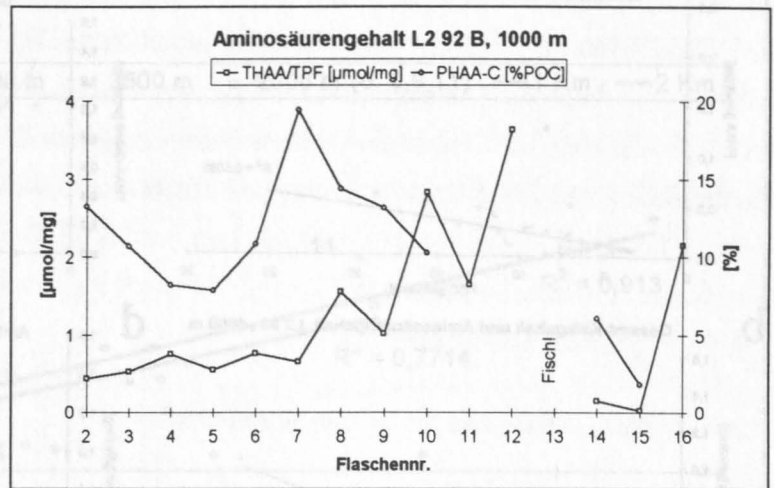


Abb. 20: Aminosäuregehalt in Falle 49 in zwei verschiedenen Darstellungen: Als molarer Gehalt der Summe aller Aminosäuren pro mg Trockengewicht und als Aminosäurekohlenstoffanteil am gesamten organischen Kohlenstoff. In Proben 11, 12 war nicht genügend Material für die POC-Bestimmung.

3. Dafür steigt der Aminosäuregehalt auf Station L2 92 mit zunehmendem Kalkgehalt der Partikel (Abb. 21b).

4. Als Resultat aus 2. und 3. ergibt sich eine lineare Beziehung zwischen Aminosäuregehalt und dem Verhältnis Kalk/Opal (Abb. 21d).

5. Der Aminosäuregehalt sinkender Partikel nimmt exponentiell mit der Tiefe ab. Dies gilt für alle 3 Stationen und wird besonders deutlich anhand der Jahresmittelwerte (Abb. 22).

Die Beziehungen des Aminosäuregehalts zu Kalk und Opal (Abb. 23) ergeben signifikante Korrelationen (Cavalli-Sforza 1972) für die 1000 m Fallen (L2 92), mit zunehmender Tiefe wird die Korrelation jedoch schwächer. In 3500 m ist der Aminosäuregehalt nahezu gleichbleibend niedrig und unabhängig von Kalk und Opal (Abb. 23).

Da nach Cowie und Hedges (1992b) Zooplankton gewichtsbezogen etwa 2-7 mal mehr Aminosäuren enthält als Phytoplankton, ist eine negative Korrelation zwischen Aminosäuren- und Chlorophyllgehalt zu erwarten. Für die untersuchten Fallen aus 1000 und 2000 m Tiefe wurde bei großer Streuung eine potentielle Abnahme des Chlorophyllgehalts mit zunehmendem Aminosäuregehalt gefunden. In der Tiefsee (> 3000 m) konnte diese Beziehung nicht nachgewiesen werden.

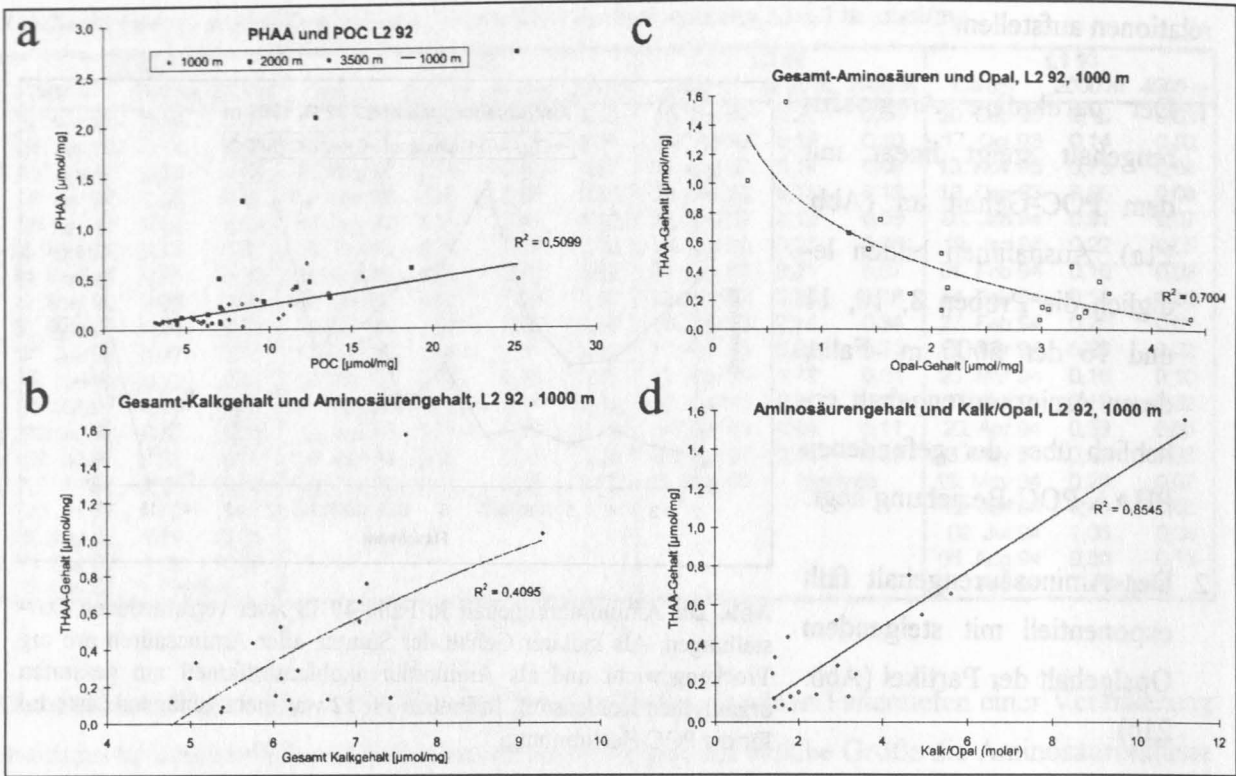


Abb. 21: Beziehung des Aminosäuregehalts zu POC (a), Opal (c), Kalk (b), Kalk/Opal (d) für Station L2 92

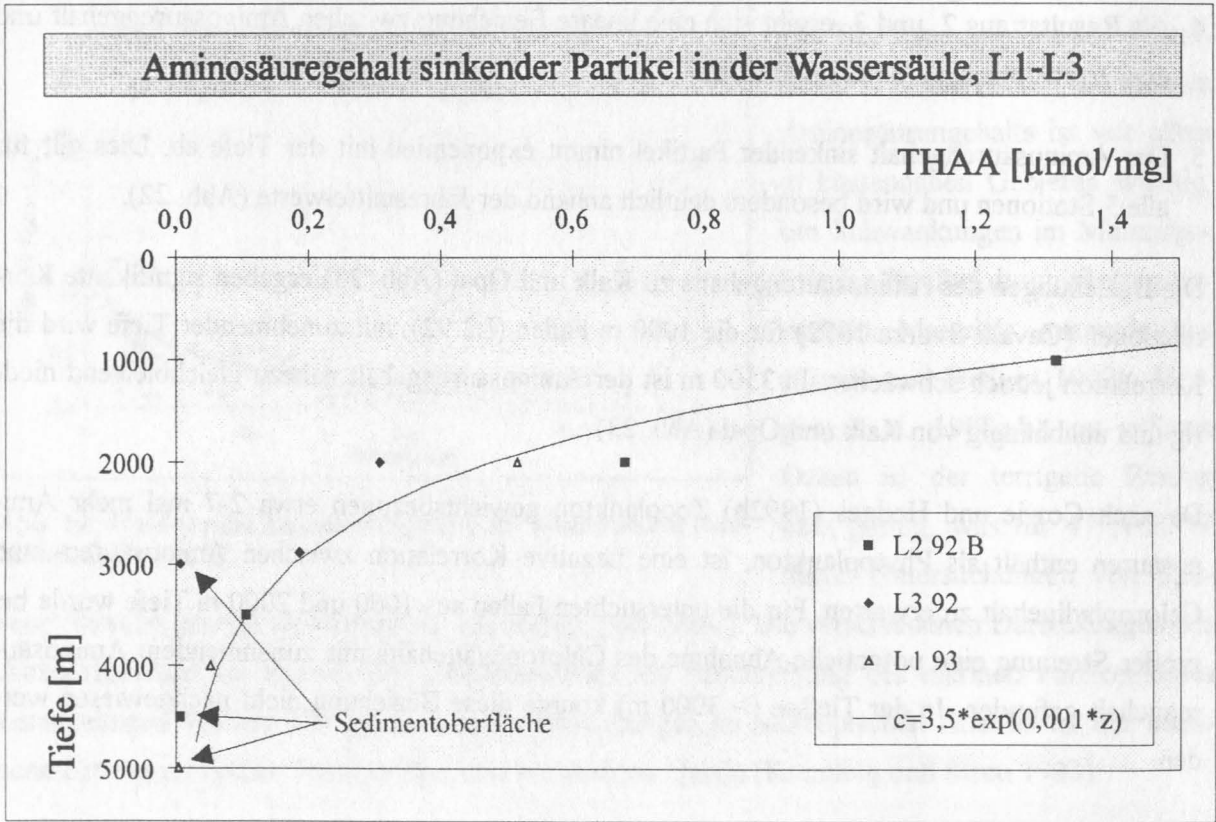


Abb. 22: Exponentielle Abnahme des Aminosäuregehalts mit der Tiefe. Gezeigt sind die Fallenmittelwerte der drei Stationen L1-L3.

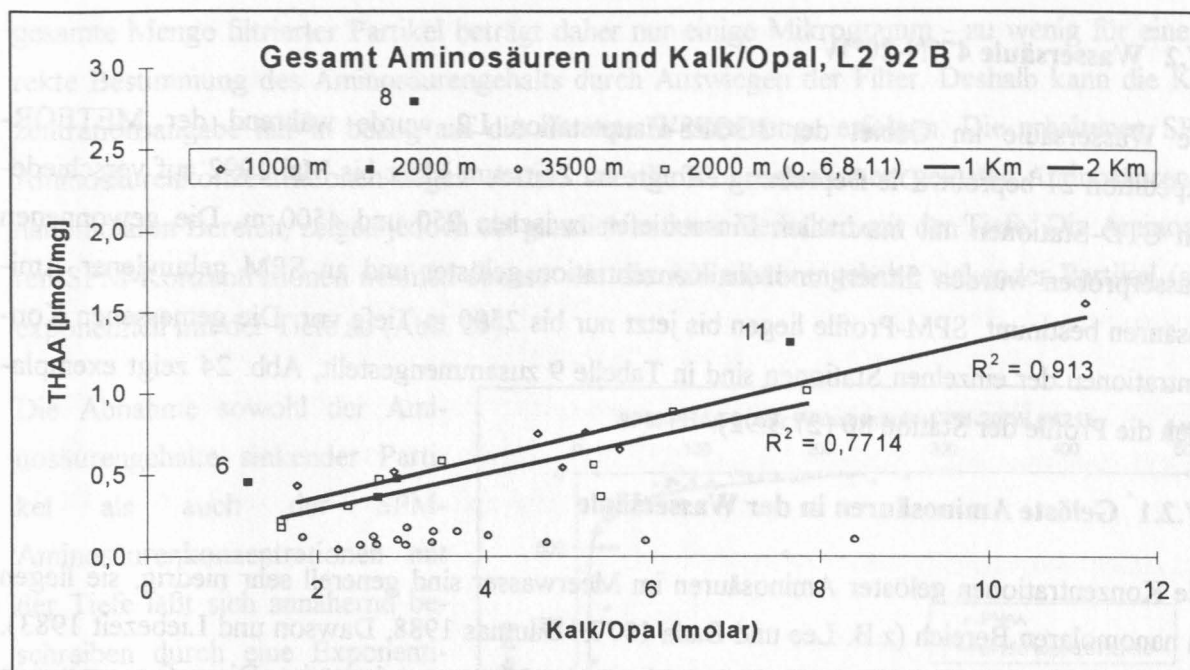


Abb. 23: Abnehmende Korrelation zwischen Aminosäuregehalt und Kalk/Opal mit der Tiefe für Station L2 92. In 2000 m sind die Proben 6,8,11 von der Regression ausgenommen wegen sehr hoher THAA-Gehalte.

Tabelle 9: Aminosäurenkonzentrationen in der Wassersäule des Seegebiets 47°N-20°W. TDHAA = Gelöste Aminosäuren [nmol/dm³], PHAA = SPM-Aminosäuren [nmol/dm³]

[illegible]

IV.2 Wassersäule 47°N-20°W

Die Wassersäule im Gebiet der JGOFS-Hauptstation L2 wurde während der METEOR-Expedition 21 beprobt. Die Beprobung erfolgte im Zeitraum März bis Mai 1992 auf verschiedenen CTD-Stationen mit maximalen Einsattiefen zwischen 250 und 4500 m. Die gewonnenen Wasserproben wurden filtriert und die Konzentration gelöster und an SPM gebundener Aminosäuren bestimmt. SPM-Profile liegen bis jetzt nur bis 2500 m Tiefe vor. Die gemessenen Konzentrationen der einzelnen Stationen sind in Tabelle 9 zusammengestellt, Abb. 24 zeigt exemplarisch die Profile der Station 80 (27.3.92).

IV.2.1 Gelöste Aminosäuren in der Wassersäule

Die Konzentrationen gelöster Aminosäuren im Meerwasser sind generell sehr niedrig, sie liegen im nanomolaren Bereich (z.B. Lee und Bada 1977, Daumas 1988, Dawson und Liebezeit 1983). Dies wird im wesentlichen auch durch die vorliegenden Messungen bestätigt. Die aufgenommenen Vertikalprofile (Tabelle 9, Abb. 24) zeigen jedoch stark schwankende Konzentrationen an gelösten Aminosäuren (TDHAA und DFAA), teilweise bis in den mikromolaren Bereich hinein. DFAA-Konzentrationen dieser Größenordnung sind für den offenen Ozean untypisch, diese findet man eher in ästuarischen Gewässern (z.B. Jørgensen et al. 1980).

Die aufgenommenen Vertikalprofile gelöster Aminosäurenkonzentrationen zeigen keinen einheitlichen Trend mit der Tiefe, sondern sporadisch in verschiedenen Tiefen auftretende Maxima und Minima. Teilweise liegen die bestimmten Konzentrationen freier Aminosäuren (DFAA) deutlich über den gesamt-gelösten (TDHAA), was theoretisch unmöglich ist. Die Abweichungen liegen dabei weit ausserhalb des analytischen Fehlers (vgl. Methodischen Teil). Diese Ergebnisse deuten auf Fehler bei der Probenahme hin (vgl. Diskussion).

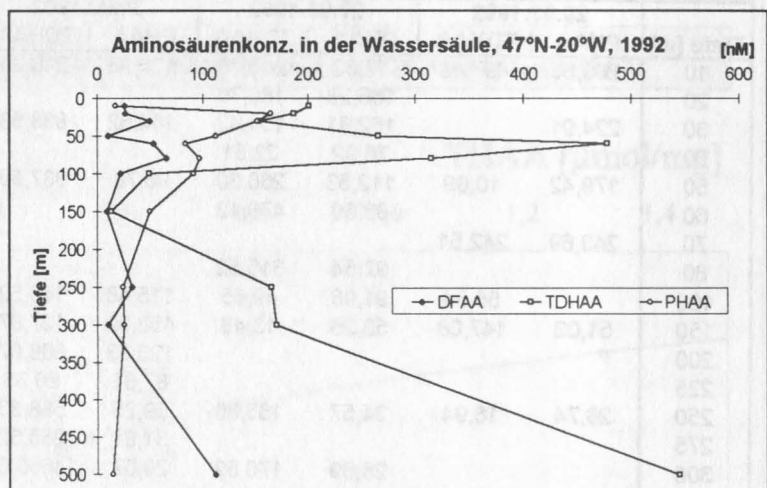


Abb. 24: Gelöste (DFAA, TDHAA) und SPM-Aminosäurenkonz. (PHAA) in der Wassersäule im Seegebiet der Station L2, aufgenommen während der METEOR Expedition 21

IV.2.2 Aminosäuren in suspendierten Partikeln (SPM)

Die Konzentrationen SPM-gebundener Aminosäuren wurden durch Analyse der Filter aus der Wasserproben-Filtration gewonnen. Das Filtrationsvolumen betrug in der Regel nur 500 cm³, die

gesamte Menge filtrierter Partikel beträgt daher nur einige Mikrogramm - zu wenig für eine direkte Bestimmung des Aminosäuregehalts durch Auswiegen der Filter. Deshalb kann die Konzentrationsangabe nur in bezug auf die filtrierte Wassermenge erfolgen. Die erhaltenen SPM-Aminosäurenkonzentrationen liegen ebenso wie die Konzentrationen gelöster Aminosäuren im nanomolaren Bereich, zeigen jedoch ein gänzlich anderes Verhalten mit der Tiefe: Die Aminosäuren-SPM-Konzentrationen nehmen ebenso wie die Aminosäuregehalte sinkender Partikel (s.o.) exponentiell mit der Tiefe ab (Abb. 25).

Die Abnahme sowohl der Aminosäuregehalte sinkender Partikel als auch der SPM-Aminosäurenkonzentrationen mit der Tiefe läßt sich annähernd beschreiben durch eine Exponentialfunktion des Typs

$$C = C_0 \cdot e^{-k \cdot z} + C_m,$$

wobei C die Aminosäurenkonzentration bzw. -gehalt in der Tiefe z

darstellt, C_0 den Oberflächenwert und C_m die Minimalkonzentration, die auch in der Tiefsee nicht unterschritten wird. Die Abnahme der Aminosäurenkonzentration mit der Tiefe kann demnach analog zu zeitabhängigen Prozessen der Kinetik 1. Ordnung beschrieben werden als:

$$-\frac{dC}{dz} = k \cdot (C - C_m)$$

Die Abnahmerate ist der Konzentration proportional. Die Proportionalitätskonstante k entspricht der Geschwindigkeitskonstante kinetischer Prozesse 1. Ordnung, sie ist für die SPM-Partikel etwa zehnfach höher als für die Sinkstoffe; die Minimalaminosäurenkonzentration wird daher schon in ca. 1000 m Tiefe erreicht. Unterhalb 1000 m Tiefe bleibt die Aminosäuren-SPM-Konzentration annähernd konstant bei ca. 10 nmol/dm³.

Für einen Vergleich der SPM-Aminosäurenkonzentrationen mit den Aminosäuregehalten in den Sinkstoffen ist eine Abschätzung der SPM-Konzentration in der Wassersäule nötig. Sherrell und Boyle (1992) bestimmten die SPM-Konzentration im westlichen Nordatlantik bei den Bermuda Inseln. Sie fanden in den ersten 500 m der Wassersäule ca. 20 µg/dm³, unterhalb 1000 m Tiefe blieb die SPM-Konzentration relativ konstant bei 10 µg/dm³. Diese Ergebnisse wurden jüngst durch Filtrationen mit *in situ*-Pumpsystemen (Petrick et al. im Druck) im Seegebiet 47°N-20°W

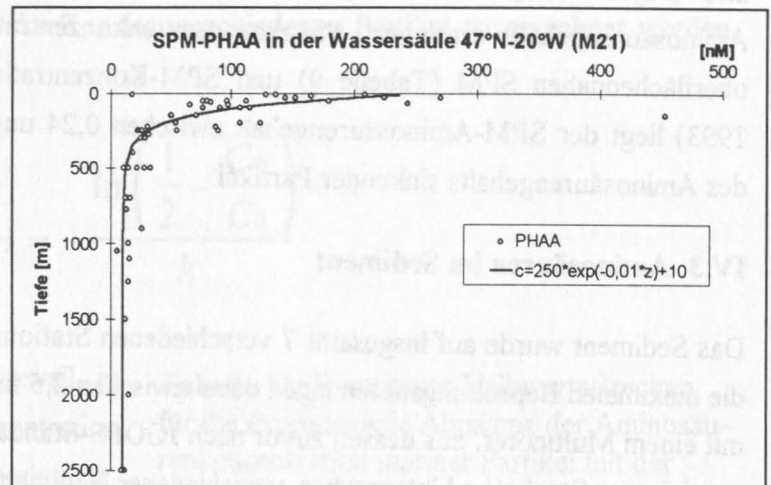


Abb. 25: Exponentielle Abnahme der Konzentration SPM-gebundener Aminosäuren mit der Tiefe im Seegebiet 47°N-20°W, 1992

(Langzeitstation L2) bestätigt, auch hier wurden ca. 10 µg/dm³ SPM gefunden (J. Kuß, pers. Mitt.).

Unter der Annahme eines SPM-Gehalts im Tiefenwasser von 10 µg/dm³ betragen die bestimmten Aminosäuren-SPM-Konzentrationen unterhalb 1000 m Tiefe etwa 1 µmol/mg; das ist auch in etwa der Gehalt sinkender Partikel aus diesen Tiefen. Für den Oberflächenbereich des Nordatlantik werden sehr viel höhere und variablere SPM-Konzentrationen gefunden (bis 50 µg/dm³ - Sherell und Boyle 1992, 69-418 µg/dm³ - Schüßler 1993), was die Abschätzung der SPM-Aminosäuregehalte erschwert. Mit Aminosäurenkonzentrationen von ca. 100-400 nmol/dm³ im oberflächennahen SPM (Tabelle 9) und SPM-Konzentrationen von 69-418 µg/dm³ (Schüßler 1993) liegt der SPM-Aminosäuregehalt zwischen 0,24 und 5,8 µmol/mg auch hier im Bereich des Aminosäuregehalts sinkender Partikel.

IV.3 Aminosäuren im Sediment

Das Sediment wurde auf insgesamt 7 verschiedenen Stationen zwischen 33°N und 57°N beprobt, die maximalen Beprobungstiefen lagen dabei zwischen 2,5 und 17 cm. Die Probenahmen erfolgten mit einem Multicorer, aus dessen zuvor nach JGOFS-Standard-Prozedur (vgl. methodischen Teil) gereinigtem Stechrohr Unterproben verschiedener Sedimenttiefen entnommen wurden. Die Proben wurden auf den METEOR-Expeditionen 21 (1992) und 26 (1993) gewonnen. Die gemessenen THAA-Konzentrationen sind in Tabelle 10 zusammengefaßt. Auf eine separate Bestimmung der Aminosäurenkonzentration des Porenwassers wurde verzichtet, da diese einen nur geringen

Tabelle 10: Aminosäuregehalte (THAA) im Sediment auf verschiedenen Stationen im Nordatlantik in µmol/g. Angegeben ist die mittlere Tiefe einer beprobten Sedimentschicht von meist 0,5-1 cm Stärke. Jede Spalte entspricht einem Multicorer-Rohr, die Zeitangabe bezieht sich auf den Zeitraum der Probennahme.

Beitrag zur Gesamtkonzentration im Sediment liefern (z.B. Henrichs und Farrington 1987).

Die gemessenen Aminosäuregehalte im Sediment betragen nur etwa 1 % der in den Sinkstoffen bestimmten Aminosäuregehalte und liegen im µmol/g-Bereich. Bemerkenswert ist vor allem die regionale Konstanz der Sediment-Aminosäuregehalte in bezug auf absoluten Ge-

Sediment Tiefe [cm]	33°N-22°W Sep 93	47°N-20°W Mai 92			55°N-21°W Sep 93	54°N-26°W Sep 93	57°N-28°W
0,00			5,87		6,98		
0,25		3,89	6,02	5,71			
0,50	4,50				2,96	5,20	4,58
0,75		4,16	5,16				5,96
1,25			4,77				
1,50	3,78	4,32	3,76	3,94	5,88	3,30	4,86
2,00					3,37		
2,25			3,91				
2,50	3,44	3,31	3,96		5,03	3,57	5,15
3,50	2,97	3,15	3,22			3,45	4,44
4,50	2,65		2,97			3,83	5,33
5,50						3,27	3,91
6,00		2,83	2,57				
8,00		2,28	2,03				
10,00		1,95	1,77				
10,50							
12,00		1,78	1,68			2,23	2,11
14,00			1,83				
16,00			1,52				

halt und relative Zusammensetzung: So liegen die Oberflächengehalte aller beprobten Stationen im Nordatlantik (von 33°N bis 57°N) bei ca. 4 bis 7 µmol/g, in 2 cm Sedimenttiefe liegen die Werte zwischen 4 und 5,3 µmol/g. Ebenso konstant zeigt sich die Zusammensetzung der Aminosäuren, die sich weder regional zwischen den beprobten Stationen noch mit der Tiefe ändert (Station L2, Abb. 27). Die mittlere Standardabweichung der Sediment-Aminosäurezusammensetzung der verschiedenen Beprobungstiefen auf L2 beträgt nur 0,5 mol%.

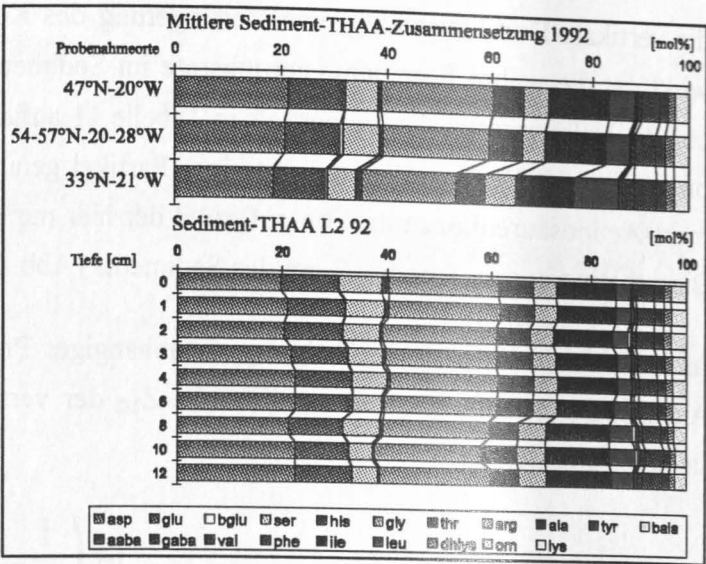


Abb. 27: Aminosäurezusammensetzung des Tiefsee-Sediments in drei verschiedenen Klimazonen des Nordatlantik und auf Station L2 in den oberen 12 cm des Sediments

Der ohnehin sehr niedrige Aminosäuregehalt im Sediment nimmt weiter mit der Tiefe ab. Auch hier folgt die Abnahme einer Exponentialfunktion des oben beschriebenen Typs, die Proportionalitätskonstante der Abnahmerate ist mit 0,24 cm⁻¹ gut doppelt so hoch wie die der Sinkstoffe mit 0,1 cm⁻¹ (Abb. 26).

Die Betrachtung der Sediment-Aminosäuregehalte als Exponentialfunktion der Sedimenttiefe vernachlässigt die vertikale Vermischung des Sediments durch Diffusion und Bioturbation. Vor allem Bioturbation kann die oberen Sedimentschichten effektiv durchmischen, was zu einem nahezu konstanten Aminosäuregehalt in den obersten Zentimetern des Sediments führt. Dies wurde

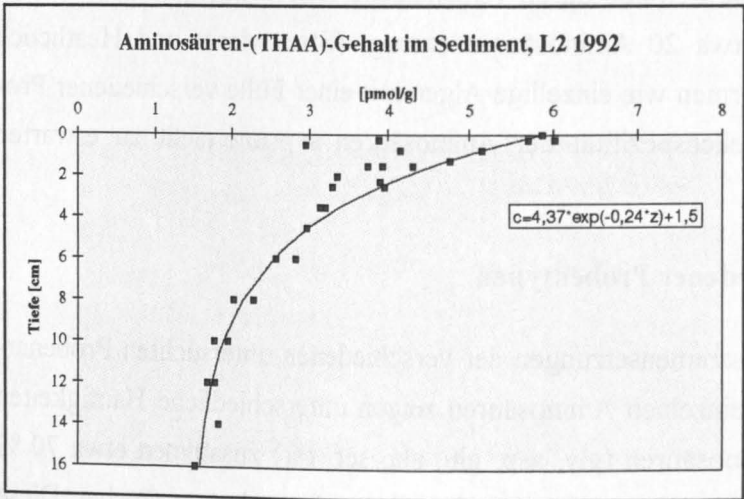


Abb. 26: Exponentielle Abnahme des Aminosäuregehalts in den oberen 12 cm Sediment des Seegebietes 47°N-20°W. Die einzelnen Meßpunkte wurden in 4 verschiedenen Sedimentkernen bestimmt.

z.B. von Cowie (1990) im küstennahen Sediment der Dabob Bay gefunden. Der hier gefundene Exponentialverlauf des Aminosäuregehalts zeigt, daß das beprobte Tiefseesediment offenbar nur gering vertikal durchmischt ist. Trotzdem stimmt die berechnete Abnahmerate nicht exakt mit der Remineralisierungsrate im Sediment überein; sie enthält auch die vertikalen Vermischungsterme Bioturbation und Diffusion. Da

die vertikale Durchmischung eine Verringerung des Konzentrationsgradienten mit der Tiefe bewirkt, ist die wahre Remineralisierungsrate im Sediment größer als die berechnete Abnahmerate und die Halbwertsstrecke kleiner, als in Tabelle 11 aufgeführt. Für eine Abschätzung der Größenordnungen der Remineralisierung mariner Partikel genügt die berechnete Abnahmerate der Sediment-Aminosäurenkonzentration aufgrund der hier nur geringen vertikalen Durchmischung durch Bioturbation in den obersten 2 cm des Sediments (Abb. 26).

In Analogie zur Kinetik 1. Ordnung zeitabhängiger Prozesse kann für die Tiefen-Abnahme der Aminosäuregehalte die Halbwertsstrecke $Z_{1/2}$ der verschiedenen Partikel ausgerechnet werden, sie berechnet sich nach:

$$Z_{1/2} = - \frac{\ln \left(\frac{1}{2} - \frac{C_m}{C_0} \right)}{k}$$

Die Halbwertsstrecke ist das Tiefenintervall, in dem die betrachtete Aminosäurenkonzentration auf die Hälfte des Ausgangswertes gesunken ist. Die berechneten Halbwertsstrecken sind für SPM, Sinkstoffe und Sediment in Tabelle 11 einander gegenübergestellt.

Tabelle 11: Berechnete Halbwertsstrecken für die exponentielle Abnahme der Aminosäurenkonzentration mariner Partikel mit der Tiefe

Partikelart	Sediment	SPM	Sinkstoffe
$Z_{1/2}$	7,7 cm	78 m	693 m

IV.4 Aminosäurezusammensetzung

Aminosäuren sind die Grundbausteine aller Eiweiße und als solche in jeder bekannten Lebensform der Erde enthalten. Dabei werden alle Eiweiße durch verschiedene Ketten aus unterschiedlichen Kombinationen von hauptsächlich etwa 20 Aminosäuren erzeugt (Streitwieser und Heathcock 1980). Da selbst einfachste Lebensformen wie einzellige Algen mit einer Fülle verschiedener Proteine ausgestattet sind, ist eine Quellspezifität der Aminosäuren a priori nicht zu erwarten (Jungermann und Möhler 1984).

IV.4.1 Zusammensetzung verschiedener Probenotypen

Die hier gefundenen Aminosäurezusammensetzungen der verschiedenen untersuchten Probenarten sind in Abb. 28 dargestellt. Die einzelnen Aminosäuren zeigen unterschiedliche Häufigkeiten im Gesamt-Pool, wobei ca. 5-6 Aminosäuren (gly, asp, glu, ala, ser, thr) zusammen etwa 70 % der Gesamtmenge ausmachen, die anderen tragen nur zu jeweils weniger als 5 mol% bei. Diese Verteilung zwischen Haupt- und Nebenbestandteilen ist für alle untersuchten Proben ähnlich und wird auch in anderen Meeresgebieten immer wieder gefunden, wobei die Zuordnung zu Haupt-

oder Nebenbestandteil für einzelne Aminosäuren unterschiedlich sein kann (vgl. z.B. Hubberten et al. 1995 (Arktik, Antarktik), Lee et al. 1983 (zentraler Pazifik), Ittekkot et al. 1984 (Sargassosee), Haake et al. 1992 (Arabische See)).

Die in Abb. 28 gezeigten Zusammensetzungen stellen Mittelwerte für eine betrachtete Probenart dar, die Standardabweichung ist durch Fehlerbalken dargestellt. Swimmer und Sinkstoffe sind dabei durch eine im Vergleich mit Sediment und SPM sehr hohe Variabilität der Zusammensetzung gekennzeichnet. Die Variabilität innerhalb der swimmer bzw. Sinkstoffe ist dabei größer als die Unterschiede zwischen den Mittelwerten (Abb. 28). Daher lassen sich swimmer und Sinkstoffe anhand ihrer Aminosäurezusammensetzung nicht voneinander unterscheiden; die in Kap. 3 beschriebene Swimmerkorrektur der Überstands-Aminosäuren erfolgte daher allein anhand des angenommenen Aminosäuregehalts der swimmer.

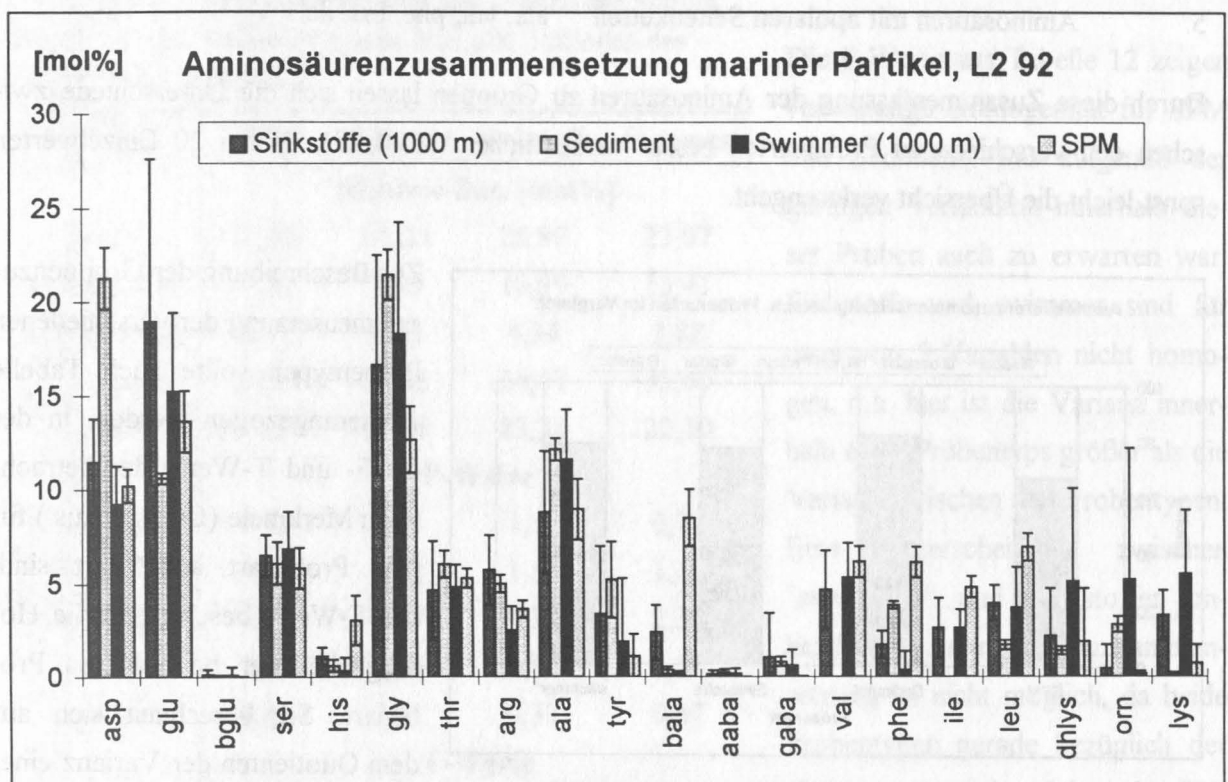


Abb. 28: Mittlere Aminosäurezusammensetzung und Standardabweichung für verschiedene marine Partikelproben aus dem Seegebiet der Station L2. Für SPM und Sediment ist die Standardabweichung bei 14 Aminosäuren geringer als die Unterschiede zwischen den Probenarten.

Die Aminosäurezusammensetzung des Sedimentes ist ebenso wie die der suspendierten Partikel (SPM) sehr konstant. Dabei sind für 14 von 20 Aminosäuren die Unterschiede zwischen den Gruppen (SPM vs. Sediment) größer als die Streuung innerhalb der Gruppen, was eine Unterscheidung von Sediment und SPM anhand der Aminosäurezusammensetzung ermöglichen sollte. Dieses wurde mit Hilfe des statistischen Verfahrens der Diskriminanzanalyse überprüft (nach Backhaus et al. 1994) und ergab eine hoch signifikante (>99 %, χ^2 -Test, Wilks Lamda, F-Test) Diskriminanzfunktion für die SPM-Sediment-Unterscheidung bei einer Stichprobengröße von 117

Proben und 20 Variablen (19 berücksichtigt, s.u.). Einzige, nicht signifikant trennende Variable ist δ -Hydroxylysin.

Die hier analysierten Aminosäuren lassen sich nach ihren Seitenketten in 5 verschiedene Gruppen einteilen:

1. Saure Aminosäuren: asp, glu
2. Basische Aminosäuren: arg, his, dhlys, lys
3. Non-Protein Aminosäuren: bglu, bala, aaba, gaba, orn
4. Aminosäuren mit polaren Seitenketten: gly, ser, thr, tyr
5. Aminosäuren mit apolaren Seitenketten: ala, val, phe, leu, ile

Durch diese Zusammenfassung der Aminosäuren zu Gruppen lassen sich die Unterschiede zwischen den verschiedenen Probenarten besser verdeutlichen (Abb. 29), da bei 20 Einzelwerten sonst leicht die Übersicht verlorengeht.

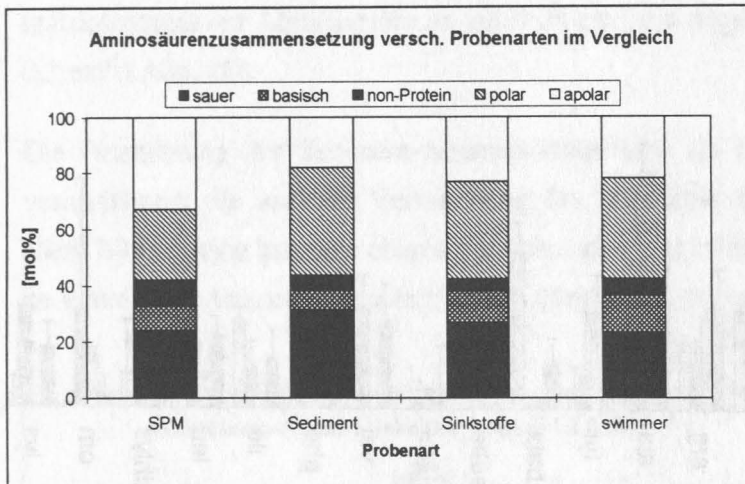


Abb. 29: Aminosäuregruppen-Zusammensetzung verschiedener Partikelarten

Zur Beschreibung der Gruppenzusammensetzung der verschiedenen Probentypen sollte auch Tabelle 12 herangezogen werden, in der die F- und T-Werte der betrachteten Merkmale (Gruppenzus.) für jede Probenart aufgeführt sind. Die F-Werte beschreiben die Homogenität der betrachteten Probenart. Sie berechnen sich aus dem Quotienten der Varianz eines Merkmals, z.B. saure AA, innerhalb eines Probentyps, z.B.

swimmer, mit der Varianz dieses Merkmals in der Erhebungsgesamtheit über alle Probentypen. F-Werte kleiner als 1 bedeuten, daß die betrachtete Variable innerhalb eines Probentyps weniger Streuung aufweist als in der Erhebungsgesamtheit (Backhaus et al. 1994). Der T-Wert eines Merkmals beschreibt dessen Ausprägung innerhalb einer Probenart im Vergleich zum Mittelwert, negative T-Werte bedeuten demnach, daß das betrachtete Merkmal in der entsprechenden Probenart gegenüber der Erhebungsgesamtheit unterrepräsentiert ist, bei positiven T-Werten ist es umgekehrt. Die T-Werte berechnen sich nach:

$$T = \frac{\bar{X}(j, g) - \bar{X}(j)}{S(j)} \quad \text{mit: } \begin{array}{ll} \bar{X}(j, g) & = \text{Mittelwert der Variablen } j \text{ in Probentyp } g \\ \bar{X}(j) & = \text{Mittelwert von } j \text{ in Erhebungsgesamtheit} \\ S(j) & = \text{Standardabweichung von } j \text{ in Erhebungsgesamtheit} \end{array}$$

Aus Abb. 29 und den T-Werten aus Tabelle 12 werden charakteristische Unterschiede zwischen den Probenarten in bezug auf die Aminosäurezusammensetzung deutlich. So ist das SPM deutlich angereichert mit apolaren und non-Protein-Aminosäuren, während das Sediment durch erhöhten Anteil saurer und polarer Aminosäuren gekennzeichnet ist. Sinkstoffe und swimmer zeigen eine ähnliche mittlere Aminosäurezusammensetzung; die Unterschiede liegen hier bei vermehrt

sauren Aminosäuren in den Sinkstoffen und vermehrt basischen Aminosäuren in den swimmern.

Tabelle 12: Mittlere Aminosäurezusammensetzung mariner Partikel sowie F- und T-Werte (s. Text). Die Zusammensetzung wurde gemittelt über alle Proben der Station L2 92, für das Sediment wurde über alle Stationen des Nordatlantik gemittelt.

AA-Typ	SPM	Sediment	Sinkstoffe	Swimmer
Mittlere Zus. [mol%]				
<i>sauer</i>	23,88	31,23	26,89	23,07
<i>basisch</i>	9,39	7,45	10,99	13,41
<i>non-Protein</i>	8,71	4,78	4,34	5,82
<i>polar</i>	24,95	38,46	34,47	35,60
<i>apolar</i>	33,07	18,08	23,31	22,10
F-Werte				
<i>sauer</i>	0,13	0,16	1,57	0,77
<i>basisch</i>	0,51	0,02	1,59	1,12
<i>non-Protein</i>	0,27	0,10	0,36	2,36
<i>polar</i>	0,23	0,03	0,95	0,89
<i>apolar</i>	0,45	0,01	0,37	0,67
T-Werte				
<i>sauer</i>	-0,36	0,89	0,15	-0,49
<i>basisch</i>	-0,20	-0,54	0,08	0,51
<i>non-Protein</i>	0,64	-0,27	-0,37	-0,03
<i>polar</i>	-1,13	0,63	0,11	0,26
<i>apolar</i>	1,28	-0,96	-0,18	-0,36

Die F-Werte aus Tabelle 12 zeigen vollständige Homogenität für SPM und Sediment, was aufgrund der geringen Variabilität innerhalb dieser Proben auch zu erwarten war. Sinkstoffe und swimmer sind für zwei von 5 Variablen nicht homogen, d.h. hier ist die Varianz innerhalb eines Probentyps größer als die Varianz zwischen den Probentypen. Eine Unterscheidung zwischen "swimmern" und Sinkstoffen anhand der Aminosäurezusammensetzung ist nicht möglich, da beide Probentypen gerade bezüglich der als homogen zu bezeichnenden Variablen (polar, apolar, vgl. F-Werte Tabelle 12) sehr geringe Unterschiede zeigen (Abb. 29).

Da swimmer und Sinkstoffe aufgrund stark variabler Aminosäurezusammensetzung durch diese prinzipiell nicht zu unterscheiden sind, stellt sich die Frage, worauf diese Variabilität beruht und ob nicht innerhalb der Probentypen swimmer bzw. Sinkstoffe Gruppen verschiedener Aminosäurezusammensetzung unterscheidbar sind.

Für die swimmer wurde dies untersucht durch Vergleich der Aminosäurezusammensetzung der verschiedenen visuell identifizierten Zooplankton-Typen (Copepoden, Amphipoden, Garnelen, Polychaeten, Ostrachoden und unbekannte swimmer). Dabei zeigt sich, daß die Streuung der Aminosäurezusammensetzung innerhalb eines Typus' von Zooplanktern zu groß für die Unterscheidung verschiedener Zooplankton-Typen ist. Die berechneten F-Werte liegen für 2-4 von 5 Aminosäuregruppenmerkmalen (sauer, polar, usw.) über 1, lediglich große Amphipoden und Ostrachoden zeigen homogene Gruppenzusammensetzung (Tabelle 13). Diese weisen jedoch nur sehr geringe Stückzahlen auf (2-3), so daß die Homogenität dieser Typen wenig aussagekräftig ist. Dies wurde abschließend bestätigt durch eine Diskriminanzanalyse, bei der die vorhandenen swimmer-Typen keine signifikanten Diskriminanzfunktionen ergaben und auch die univariaten F-Tests für die einzelnen Aminosäuren nicht signifikant waren.

Tabelle 13: F-Werte der Aminosäurezusammensetzung analysierter swimmer in den Proben der Station L2 92. Für F-Werte größer als 1 ist die Streuung innerhalb eines swimmer-Typus' größer als die Streuung zwischen den Typen

<i>Aminosäuren Typ</i>	<i>Copepoden</i>	<i>große Amphipoden</i>	<i>Amphipoden</i>	<i>Ostrachoden</i>	<i>Polychäten</i>	<i>Unbekannt</i>
sauer	0,58	0,63	1,73	0,90	1,00	1,20
basisch	0,92	0,37	1,90	0,00	0,13	1,12
non-Protein	1,30	0,36	1,19	0,07	1,06	0,84
polar	1,21	0,56	0,95	0,72	1,07	1,38
apolar	0,76	0,60	1,66	0,32	0,51	0,94

Auf eine weitere Auswertung der swimmer-Aminosäurezusammensetzung wurde verzichtet, da für eingehende Untersuchungen der Aminosäurezusammensetzung in Abhängigkeit von Artenspektrum oder physiologischem Zustand des Zooplanktons die Stückzahlen zu klein und die Artenbestimmungen zu ungenau sind. Zudem handelt es sich bei den gepickten schwimmern um schon in Auflösung befindliches Zooplankton, was Sinn und Zweck solcher Untersuchungen ohnehin in Frage stellt. Die Korrektur der überstandsgelösten Aminosäurenflüsse um den Eintrag durch swimmer kann ebenfalls nicht aufgrund der hier bestimmten Aminosäurezusammensetzung gepickter swimmer durchgeführt werden (vgl. Kapitel IV.1.3).

IV.4.2 Saisonale Veränderungen der Zusammensetzung

Die Variabilität der Aminosäurezusammensetzung innerhalb der Sinkstoffproben beruht auf saisonalen Änderungen in der Partikelzusammensetzung (z.B. Cowie 1990, Haake et al. 1993) und wurde in dieser Arbeit mit Hilfe des multivariaten Verfahrens der Cluster-Analyse untersucht.

Die Cluster-Analyse dient als Strukturen entdeckendes Verfahren der Zusammenfassung von Einzelobjekten zu Gruppen ähnlicher Merkmalsausprägung (Backhaus et al. 1994). Angewendet auf

die Sinkstoffallenproben bedeutet dies die Bildung von Gruppen aus Proben (gekennzeichnet durch ihre Flaschennummer) mit ähnlicher Aminosäurezusammensetzung. Um saisonale Effekte von Remineralisierungseffekten auf die Zusammensetzung zu trennen, wurde die Cluster-Analyse für die verschiedenen Probentiefen jeweils einzeln durchgeführt. Als Variablen dienten die relativen Konzentrationen der einzelnen Aminosäuren [mol%]. Durch Verwendung der relativen Konzentrationen kann die Zusammensetzung unabhängig von der Gesamtmenge verglichen werden, die Variablen der Cluster-Analyse sind somit normiert, sie weisen dasselbe Zahlenniveau auf und sind von gleicher Größenordnung, eine wesentliche Voraussetzung für sinnvolle Gruppenbildung.

Als Proximitätsmaß wurde die *euklidische Distanz* gewählt, da bei der Gruppenbestimmung mit relativen Konzentrationen der absolute Abstand zwischen den Objekten von Interesse ist. Ein Ähnlichkeitsmaß, z.B. der Q-Korrelationskoeffizient, gruppiert Objekte mit gleichlaufendem Ähnlichkeitsprofil, auch wenn die Merkmalsausprägungen auf verschiedenem Niveau liegen. Dies führt bei Verwendung relativer Konzentrationen zu falscher Gruppenbildung, da hier das absolute Niveau der Merkmale für die Proben charakteristisch ist.

Die vorhandene Matrix aus Proben (Zeilen) mit je 20 verschiedenen Merkmalen (Spalten) wird in der Cluster-Analyse durch Anwendung des Proximitätsmaßes zunächst in eine Distanzmatrix umgerechnet. In der Distanzmatrix stehen die Proben in Zeilen und Spalten, die einzelnen Zellen stellen die Distanzwerte zwischen den Proben dar. Die Distanzmatrix ist demnach eine Diagonalmatrix mit der Distanz 0 auf der Hauptdiagonalen (Unterschied 0 bei Vergleich einer Probe mit sich selbst). Die einzelnen Distanzwerte zwischen den Proben ergeben sich aus der Summe der Abstandskquadrate der relativen Konzentrationen ihrer Aminosäuren (Merkmale). Für zwei beliebige Probenflaschen der Konzentrationsmatrix berechnet sich die euklidische Distanz nach:

$$d_{F1, F2} = \sqrt{\sum_{i=1}^{20} |x_{i, F1} - x_{i, F2}|^2}$$

mit: $d_{F1, F2}$ = Distanz zwischen Probenflaschen F1, F2

$x_{i, F1}$ = Relative Konzentration der Aminosäure i in Flasche F1

Nach Berechnen der Distanzmatrix werden die Proben über einen Fusionierungsalgorithmus zu Gruppen zusammengefaßt. Als Fusionierungsalgorithmus diente hier das sog. *Ward-Verfahren*, welches in den meisten Fällen sehr gute Partitionen findet, also die "richtigen" Gruppen bildet (Bergs 1981). Vor Anwendung des *Ward-Verfahrens* wurden Ausreißer identifiziert durch Fusionierung nach dem *single linkage* Algorithmus, der zu Kettenbildung neigt und dadurch Ausreißer besser kennzeichnet. In den untersuchten Proben ist nur Probe 19 (Falle 42, L2 92 A, 1000 m) als Ausreißer aufgefallen, alle anderen Proben konnten nach dem *Ward-Verfahren* zu Gruppen zusammengefaßt werden.

Während des Fusionierungsvorgangs werden - ausgehend von obiger Distanzmatrix - zunächst zwei Proben zu einer Gruppe zusammengefaßt und die Distanz dieser Gruppe zu den übrigen Proben neu berechnet. Die neue Distanzmatrix ist um ein Objekt kleiner geworden. Dies wird so lange wiederholt, bis alle Proben in einer Gruppe zusammengefaßt sind. Die Unterschiede zwischen den Fusionierungsverfahren liegen dabei in der Berechnung der Distanzen zu den neugebildeten Gruppen. Beim *single linkage* Verfahren entspricht die Distanz zu der neugebildeten Gruppe der kleinsten Distanz zu den einzelnen Gruppenmitgliedern (daher auch *nearest neighbour* Verfahren). Im *Ward-Verfahren* werden die Gruppen so gebildet, daß die Zunahme der Fehlerquadratsumme (Summe der Abweichungsquadrate vom Mittelwert einer Gruppe) minimal bleibt.

Das Ergebnis der Cluster-Analyse läßt sich in Form eines Dendrogramms zusammenfassen, das die gebildeten Gruppen und das durch sie erhöhte Distanzmaß graphisch darstellt. Abb. 30 zeigt beispielhaft das Dendrogramm der Cluster-Analyse für die Station L2 92 (1000 m, A+B). Das Distanzmaß ist hier die Fehlerquadratsumme der gebildeten Gruppen (*Ward-Verfahren*). Je mehr Proben zu einer Gruppe zusammengefaßt werden, desto größer wird die Fehlerquadratsumme; sie erreicht ihr Maximum, wenn alle Proben zu einer Gruppe zusammengefaßt sind. Die schlußendlich festgelegte Zahl unterschiedlicher Gruppen bleibt dem Betrachter überlassen und sollte durch inhaltliche Interpretationen überprüft werden.

Aus Abb. 30 läßt sich entnehmen, daß sich die Sinkstoffproben der 1000 m-Fallen auf L2 92 zu mindestens 2 bzw. 4 Gruppen ("Cluster") unterschiedlicher Aminosäurezusammensetzung zusammenfassen lassen. Die Fehlerquadratsumme, die bei der Gruppenbildung im *Ward-Verfahren* minimiert wird, steigt für den Übergang vom Zwei-Cluster-Fall auf den Ein-Cluster-Fall sprunghaft an, was eine Zwei-Gruppen-Lösung nahelegt ("elbow" Kriterium). Da jedoch immer beim Übergang von einer auf zwei Gruppen ein relativ großer Heterogenitätssprung auftritt, wird zunächst die 4-Cluster-Lösung beibehalten. Die Gruppenzugehörigkeiten der einzelnen Probenflaschen sind in Tabelle 14 für die verschiedenen Probentiefen und Verankerungsgebiete aufgeführt.

Tabelle 14: Durch Cluster-Analyse ermittelte Gruppenzugehörigkeiten der einzelnen Probenflaschen in den Verankerungen L1-L3

Probentiefe	L2 92			L1 93		L3 92	
	1000 m	2000 m	3500 m	2000 m	4000 m	2200 m	2900 m
Gruppe I	A: 2, 7, 10, 12-14 B: 7, 12, 14-16	13-15	2, 3, 5, 6, 8, 9, 10, 16	1-5, 7, 9	4-6	3, 6, 7, 11, 14, 15	13-15
Gruppe II	A: 3-6, 11, 17	2-7, 9, 12	11-15	6, 8, 10-18	1-3, 7-18	2, 4, 5, 8, 9, 10, 12, 13	2-12
Gruppe III	B: 2-6, 8-11	8, 10, 11, 16	4, 7				
Gruppe IV	A: 8, 9, 15, 16, 18						

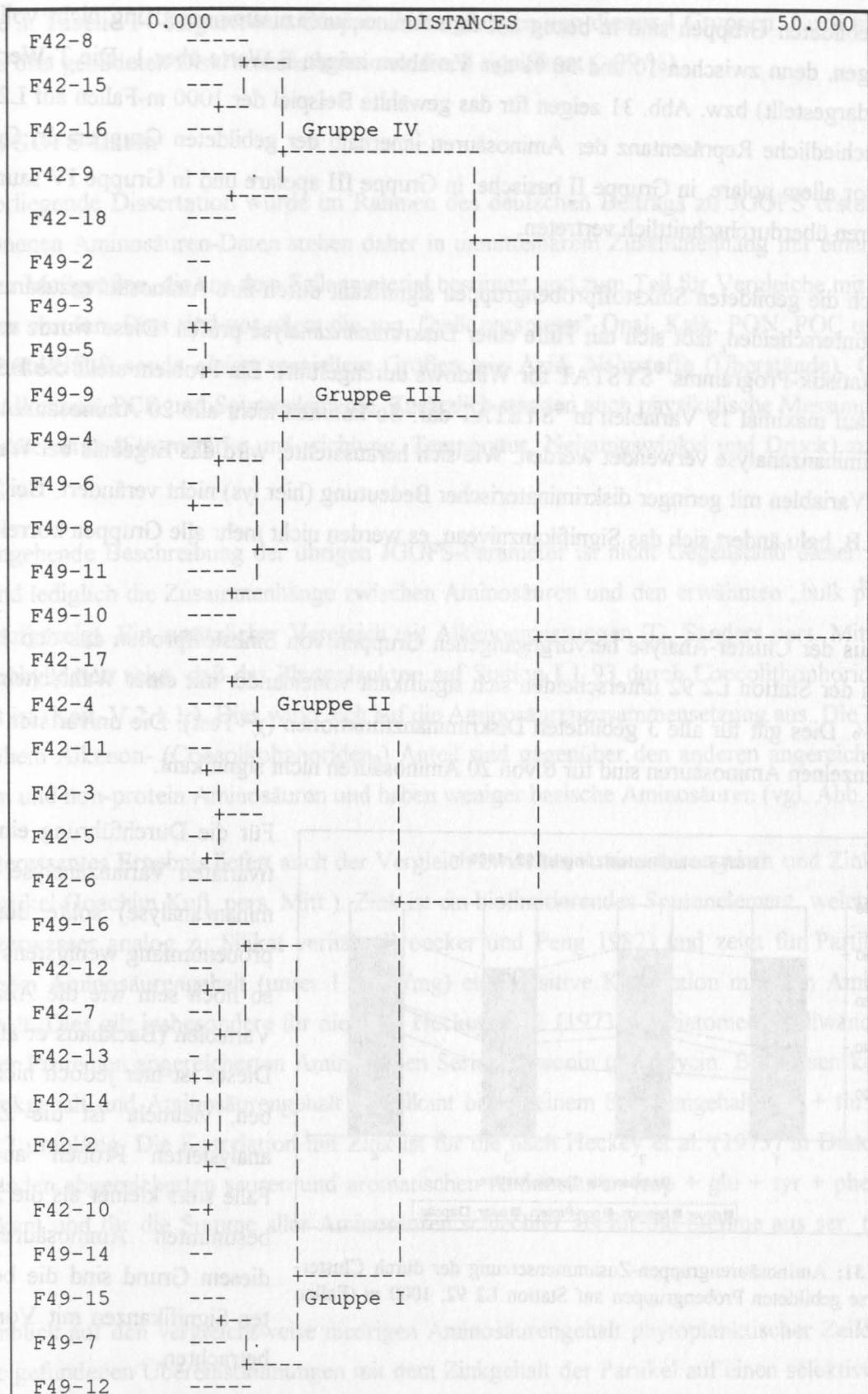


Abb. 30: Dendrogramm der Cluster-Analyse für die 1000 m-Proben der Station L2 92. Die maximale Fehlerquadratsumme für den Ein-Gruppen-Fall ist 50. Die Abstände der vertikalen Verbindungslinien vom Null-Niveau im Dendrogramm geben die Fehlerquadratsumme der durch sie gebildeten Gruppen an. Für den Vergleich mit Tabelle 14: Falle 42 ist aus Verankerung L2 92 A, Falle 49 aus Verankerung L2 92 B.

Die gebildeten Gruppen sind in bezug auf ihre Aminosäurezusammensetzung nicht vollständig homogen, denn zwischen 10 und 50 % der Variablen zeigen F-Werte über 1. Die T-Werte (hier nicht dargestellt) bzw. Abb. 31 zeigen für das gewählte Beispiel der 1000 m-Fallen auf L2 92 die unterschiedliche Repräsentanz der Aminosäuren innerhalb der gebildeten Gruppen. In Gruppe I sind vor allem polare, in Gruppe II basische, in Gruppe III apolare und in Gruppe IV saure Aminosäuren überdurchschnittlich vertreten.

Ob sich die gebildeten Sinkstoffprobengruppen signifikant durch ihre Aminosäurezusammensetzung unterscheiden, läßt sich mit Hilfe einer Diskriminanzanalyse prüfen. Diese wurde mit Hilfe des Statistik-Programms [®]SYSTAT for Windows durchgeführt. Ein Problem stellt die Beschränkung auf maximal 19 Variablen in [®]SYSTAT dar. So konnten nicht alle 20 Aminosäuren für die Diskriminanzanalyse verwendet werden. Wie sich herausstellte, wird das Ergebnis bei Weglassen einer Variablen mit geringer diskriminatorischer Bedeutung (hier lys) nicht verändert. Bei Wegfall von z.B. bglu ändert sich das Signifikanzniveau, es werden nicht mehr alle Gruppen korrekt zugeordnet.

Die aus der Cluster-Analyse hervorgegangenen Gruppen von Sinkstoffproben aus den 1000 m-Fallen der Station L2 92 unterscheiden sich signifikant voneinander mit einer Wahrscheinlichkeit >99 %. Dies gilt für alle 3 gebildeten Diskriminanzfunktionen (χ^2 -Test). Die univariaten F-Tests der einzelnen Aminosäuren sind für 6 von 20 Aminosäuren nicht signifikant.

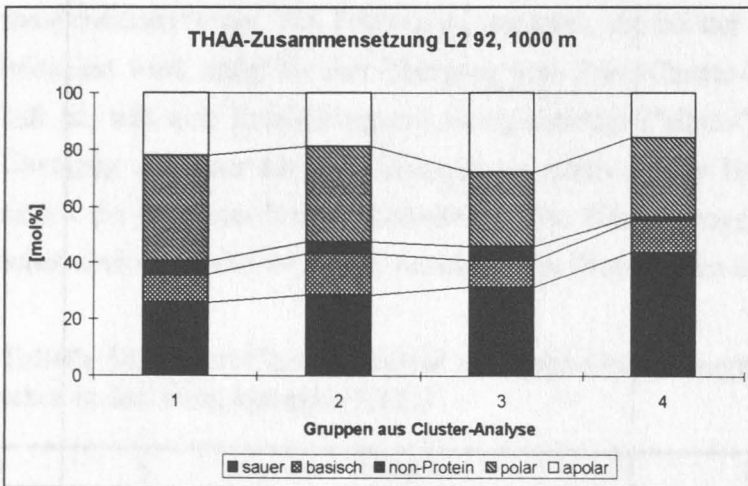


Abb. 31: Aminosäuregruppen-Zusammensetzung der durch Cluster-Analyse gebildeten Probengruppen auf Station L2 92, 1000 m (Fallen 43, 49)

Für die Durchführung einer multivariaten Varianzanalyse (Diskriminanzanalyse) sollte der Stichprobenumfang wenigstens doppelt so hoch sein wie die Anzahl der Variablen (Backhaus et al. 1994). Dieses ist hier jedoch nicht gegeben, vielmehr ist die Zahl der analysierten Proben aus einer Falle stets kleiner als die Zahl der bestimmten Aminosäuren. Aus diesem Grund sind die berechneten Signifikanzen mit Vorsicht zu betrachten.

Um zu testen, wie sich eine größere Stichprobe auf die Diskriminanzanalyse auswirkt, wurden alle Sinkstoffproben aus allen Tiefen der Station L2 92 (61 Proben ohne Falle 43) durch eine Cluster-Analyse in 4 Proben unterteilt und diese dann mittels Diskriminanzanalyse untersucht. Dabei bil-

den die in Tabelle 14 dargestellten Gruppen Untergruppen von diesen 4 Gruppen. Auch hier waren alle drei gebildeten Diskriminanzfunktionen hoch signifikant (>99 %).

IV.5 JGOFS-Daten

Die vorliegende Dissertation wurde im Rahmen des deutschen Beitrags zu JGOFS erstellt. Die gewonnenen Aminosäuren-Daten stehen daher in unmittelbarem Zusammenhang mit einer Reihe weiterer Meßgrößen, die aus dem Fallenmaterial bestimmt und zum Teil für Vergleiche mit herangezogen wurden. Dies sind vor allem die sog. "bulk parameter" Opal, Kalk, PON, POC und Gesamt-Partikelfluß sowie einige speziellere Größen wie Azid, Nährstoffe (Überstände), Chlorophyll, Alkenone, PCB und Spurenelemente. Zusätzlich standen auch physikalische Messungen aus der Wassersäule (Stromstärke und -richtung, Temperatur, Neigungswinkel und Druck) zur Verfügung.

Die eingehende Beschreibung der übrigen JGOFS-Parameter ist nicht Gegenstand dieser Arbeit; hier sind lediglich die Zusammenhänge zwischen Aminosäuren und den erwähnten „bulk parametern“ aufgezeigt. Ein zusätzlicher Vergleich mit Alkenonmessungen (D. Sanders pers. Mitt.) und Chlorophylldaten zeigt, daß das Phytoplankton auf Station L1 93 durch Coccolithophoriden bestimmt ist (Kap. V.2.1.1.). Dies wirkt sich auf die Aminosäurezusammensetzung aus. Die Proben mit hohem Alkenon- (Coccolithophoriden-) Anteil sind gegenüber den anderen angereichert mit polaren und non-protein Aminosäuren und haben weniger basische Aminosäuren (vgl. Abb. 51).

Ein interessantes Ergebnis liefert auch der Vergleich zwischen Aminosäuregehalt und Zinkgehalt der Partikel (Joachim Kuß, pers. Mitt.). Zink ist ein biolimitierendes Spurenelement, welches sich im Meerwasser analog zu Silikat verhält (Broecker und Peng 1982) und zeigt für Partikel mit niedrigem Aminosäuregehalt (unter 1 $\mu\text{mol/mg}$) eine positive Korrelation mit dem Aminosäuregehalt. Dies gilt insbesondere für die nach Heckey et al. (1973) in Diatomeen-Zellwänden gegenüber Proteinen angereicherten Aminosäuren Serin, Threonin und Glycin. Bei diesen korrelieren Zinkgehalt und Aminosäuregehalt signifikant bis zu einem Summengehalt (ser + thr + gly) von 0,2 $\mu\text{mol/mg}$. Die Korrelation mit Zink ist für die nach Heckey et al. (1973) in Diatomeen-Zellwänden abgereicherten sauren und aromatischen Aminosäuren (asp + glu + tyr + phe) nicht signifikant und für die Summe aller Aminosäuren schlechter als für die Summe aus ser, thr und gly.

Im Hinblick auf den vergleichsweise niedrigen Aminosäuregehalt phytoplanktischer Zellen deuten die gefundenen Übereinstimmungen mit dem Zinkgehalt der Partikel auf einen selektiven Einbau von Zink in Zellwände und Gehäuseschalen durch Diatomeen hin. Bei höheren Aminosäurepartikelgehalten handelt es sich um mehr zooplanktisches Material, welches nicht mit Zink korreliert.

Die tiefergehende Interpretation und Zusammenführung der verschiedenen JGOFS-Daten wird in Zukunft noch eine Reihe weiterer neuer Erkenntnisse liefern, welche jedoch an anderer Stelle veröffentlicht werden.

V DISKUSSION

Die Diskussion der Meßergebnisse erfolgt schwerpunktartig für 5 verschiedene Aspekte. Nach der Bewertung und Einordnung der Meßergebnisse in einen größeren Rahmen werden saisonale Effekte, tiefenabhängige Veränderungen und regionale Variabilität diskutiert. Den Abschluß bilden überregionale Abschätzungen für den Nordatlantik.

V.1 Bewertung der erhobenen Daten

Nach der Vorstellung der Meßergebnisse sind diese nun zu bewerten. Dabei sind einige Fragen von prinzipieller Bedeutung:

1. Wie groß sind die Fehler?

Grundlage jeder Datendiskussion ist eine Fehlerabschätzung. Dabei ist der Gesamt-Fehler der betrachteten Größe stets höher als der rein analytische Fehler, vor allem aufgrund des Probenahmefehlers.

2. Wie repräsentativ sind die untersuchten Proben?

Eine Betrachtung der regionalen, saisonalen oder tiefenabhängigen Variabilität sollte Auskunft geben über den zu erwartenden Wertebereich und die Lage der Proben innerhalb dieses Bereichs.

3. Wie lassen sich die Daten relativ zur vorhandenen Literatur einordnen?

Für eine mehr globale Einschätzung der gewonnenen Daten, was letztlich dem JGOFS-Gedanken entspricht, ist der Vergleich mit Literaturwerten aus anderen Meeresregionen wichtig.

4. Wie aussagekräftig sind die erhobenen Daten?

In welchem Umfang können die den Daten zugrundeliegenden Prozesse beschrieben und mit vorhandenen Vorstellungen verglichen werden?

5. Lassen sich allgemeingültige Aussagen aus den vorhandenen Daten treffen und wenn ja, wie sicher sind diese?

Die Formulierung von über den Einzelfall hinausgehenden Aussagen ist das Ziel jeglicher Wissenschaft und bestimmt wesentlich den Nutzen der erhobenen Daten.

V.1.1 Sinkstoffe

Zentraler Bestandteil der vorliegenden Arbeit ist die Analyse der aus den Sinkstoffen gewonnenen Aminosäure-Daten. Für eine Bewertung derselben ist eine genauere Betrachtung des untersuchten Probenmaterials erforderlich. Unter Sinkstoffen versteht man allgemein die schnell sinkende Fraktion des vorhandenen Spektrums mariner Partikel. Als Grenzwert für schnelles Sinken kann etwa 100 m/d angenommen werden (Clegg und Whitefield 1990).

Der Übergang von suspendierten Partikeln zu Sinkstoffen ist dabei genauso fließend wie der Übergang von gelöst nach partikulär und vor allem eine Funktion der Partikelgröße (McCave 1975). Die Unterscheidung erfolgt hier wie dort operationell durch Wahl der Probennahmemethode: Sinkstoffe werden durch Sinkstofffallen gefangen, suspendierte Partikel werden durch Filtration gewonnen, und gelöst sind alle Verbindungen, die den verwendeten Filter passieren (v.Bodungen 1991, Henrichs 1991).

Unter Vertikalfluß versteht man den Transport von Masse bzw. einer spezifischen Meßgröße in vertikaler Richtung von der Oberfläche zum Sediment (Honjo et al. 1992). Obwohl sich der größere Anteil mariner Partikelmasse in kleinen, langsam sinkenden bzw. suspendierten Partikeln befindet, wird der vertikale Partikelfluß hauptsächlich durch die kleinere Fraktion der schnell sinkenden Partikel bestimmt (McCave 1984).

Der vertikale Partikelfluß bestimmt wesentlich den Export von Kohlenstoff und anderen Elementen aus der durchmischten Zone, in der die biologische Produktion abläuft, und ist daher zentrales Forschungsobjekt von JGOFS. Die Bestimmung desselben ist jedoch keineswegs trivial und wird durch eine Reihe von Störfaktoren beeinflusst. Vergleicht man beispielsweise die als schnell eingeschätzte Sinkgeschwindigkeit von Sinkstoffen, nämlich einige hundert Meter pro Tag, mit den auftretenden Horizontalströmungen von 5 cm/s in der Tiefe (3500 m) bis zu 50 cm/s in der oberflächennahen Schicht (150 m, Tagesmittelwerte, JGOFS-Daten, J.Waniek, pers. Mitt.), so liegen sie etwa um ein bis zwei Größenordnungen unter den Horizontalströmungsgeschwindigkeiten. Eine Unterscheidung zwischen vertikalem und lateral-advektivem Fluß ist a priori jedoch nicht möglich und daher wichtiges Ziel aktueller Forschung (z.B. Maaßen 1994).

Der Einfluß horizontaler Strömungen auf das Fangverhalten von Sinkstofffallen ist seit vielen Jahren in der Diskussion und wird allgemein als wichtige Fehlerquelle für die bestimmten Partikelflüsse angesehen (Gardner 1980, 1985, Knauer und Asper 1989, Gust et al. 1992, 1994). Als weiterer entscheidender Störfaktor für die Bestimmung vertikaler Flüsse sind die swimmer anzusehen (Knauer und Asper 1989, Lee et al. 1992). Hierbei lassen sich die auftretenden Probleme in zwei Fragen zusammenfassen:

1. Was ist ein swimmer?

Es ist prinzipiell unmöglich zu unterscheiden, ob ein Zooplankter aktiv in die Falle gelangte, aufgrund der Probenvergiftung starb und als swimmer entfernt werden muß oder ob der Zooplankter schon tot in die Falle fiel und somit als Teil des Partikelflusses zählt. Es wird jedoch allgemein angenommen, der Fehler in der Partikelflußberechnung sei geringer, wenn alle Zooplankter ab einer bestimmten Größe entfernt werden, als wenn alle in der Probe verbleiben (W. Koeve, pers. Mitt.).

2. Was tut ein swimmer?

Abhängig von der Zeitdauer bis zum Wirkungseintritt des zugesetzten Vergiftungsmittels können swimmer den berechneten Vertikalfluß durch Entleeren ihres Verdauungstraktes bzw. durch Eiablage erhöhen oder ihn erniedrigen durch Fressen schon gefangener Partikel oder Austausch des Überstandwassers durch heftige Bewegungen kurz vor dem Ableben. Kleinere Partikel können an die swimmer-Oberfläche adsorbieren und so mit aus der Probe entfernt werden, wodurch der Vertikalfluß unterbestimmt wird. Durch Zellauflösung oder durch mechanische Beschädigung während der Probenaufarbeitung werden Teile der swimmer-Masse den Proben zugeführt und dadurch der Vertikalfluß überbestimmt (Knauer und Asper 1989, Feely 1991, Wakeham et al. 1993).

Wie durch die gute Übereinstimmung zwischen berechnetem swimmer-Aminosäureneintrag und Aminosäuren-Überstandskonzentration gezeigt werden konnte (vgl. Abb. 15), stellt für die Aminosäuren der Eintrag durch swimmer eine ernstzunehmende Fehlerquelle dar. Die berechneten swimmer-Aminosäureneinträge sind in ihrer Größe durchaus vergleichbar mit den bestimmten partikulären bzw. rückgelösten Flüssen (Abb. 17). Zieht man weiterhin in Betracht, daß die Entscheidung, ob swimmer oder nicht, willkürlich getroffen wird - hier wurden z.B. nur die mit bloßem Auge erkennbaren Zooplankter entfernt - scheint ein möglicher Fehler in den bestimmten Aminosäurenflüssen von Faktor 2 als durchaus wahrscheinlich. Die größte Unsicherheit in der Aminosäurenflußbestimmung liegt demnach in der Probennahme und -aufarbeitung und nicht in der HPLC-analytischen Bestimmung (vgl. methodischen Teil).

Die Beeinflussung der Vertikalflußbestimmung durch swimmer war ein wesentlicher Grund dafür, die Sinkstofffallen vorwiegend unterhalb von 1000 m Tiefe einzusetzen, da mit zunehmender Tiefe immer weniger Zooplankter gefangen werden. Aufgrund des geringeren swimmer-Eintrags sind demnach die bestimmten Aminosäurenflüsse in der Tiefsee weniger fehlerbehaftet, dafür jedoch auch weniger aussagekräftig, da sowohl die absoluten Flüsse als auch die Variabilität in Gehalt und Zusammensetzung mit der Tiefe abnehmen, wie in Kap. 3 weiter ausgeführt wird. Dies führt beispielsweise dazu, daß Abhängigkeiten des Aminosäurenflusses, die in 1000 m noch deutlich auftreten (z.B. die Beziehung zu Kalk/Opal), in größerer Tiefe kaum noch oder gar nicht mehr zu beobachten sind.

Eine weitere, die Aminosäurenflüsse besonders betreffende Fehlerquelle liegt in der Wirksamkeit des zugesetzten Vergiftungsmittels. Aminosäuren sind als labiler Teil des organischen Kohlenstoff-Pools und wichtige Nahrungsquelle von Bakterien (Dawson und Gocke 1978, Keil und Kirchman 1991b) besonders stark dem Abbau durch Mikroorganismen unterworfen, was sich auch in ihrer hohen Remineralisierungsrate ausdrückt (Abb. 47). Um sinnvolle Aminosäurenflußmessungen zu ermöglichen, muß daher der mikrobielle Abbau in den Probenflaschen wirksam unterdrückt werden. Aus verschiedenen prinzipiellen Erwägungen (s. Methodischen Teil) wurde Natriumazid als Vergiftungsmittel gewählt, welches sich im Feldversuch generell als wirksam herausgestellt hat (Lee et al. 1992).

Treten jedoch in einzelnen Proben anoxische Bedingungen auf, so kann Azid aufgrund seiner auf Hemmung der Cytochrom-Oxidasen beruhenden Wirkungsweise (vgl. methodischen Teil) mikrobiellen Abbau nicht länger verhindern. Anoxische Bedingungen machen sich aber in der Regel durch H_2S -Entwicklung leicht bemerkbar (Geruch!) und können für die hier untersuchten Proben ausgeschlossen werden.

Einen Hinweis auf mikrobiellen Abbau scheint es in Falle 43 (L2 92 A, 3500 m) zu geben: Hier sind die Aminosäurenflüsse und -gehalte etwa um den Faktor 10 geringer als in den Proben der L2 92 B-Verankerung aus gleicher Tiefe. Die niedrigen Aminosäurenwerte dieser Proben fallen zusammen mit ebenfalls niedrigen POC-Werten (immer im Vergleich zu L2 92 B) und teilweise bis unterhalb der Nachweisgrenze vermindertem Azidgehalt im Überstand. Das Überstandswasser dieser Proben wurde vermutlich noch vor dem Beginn der Sammlerperiode ausgespült, als die Verankerung zu schnell zum Meeresboden absank. In dieser Verankerung war der am Ankerstein montierte Bremsfallschirm gerissen, wie durch visuelle Beobachtung aus einem Tiefsee-Tauchboot festgestellt werden konnte (Duinker et al. 1994). Der noch in den Flaschen verbliebene Rest-Azidgehalt von 0-50 % des Ausgangswertes sollte jedoch zumindest für einige der Proben eine ausreichende Vergiftung gewährleisten. Dies zeigen auch die Proben der tiefen Fallen aus L3 92 und L1 93, die ebenfalls sehr niedrige Azidkonzentrationen bis unter 10% der Ausgangskonzentration aufweisen, deren Aminosäurenwerte jedoch davon unbeeinflusst scheinen.

Es bleibt also letztlich unklar, weshalb die Aminosäuregehalte in Falle 43 so niedrig sind. Für die weitere Diskussion wurden diese Werte ausgeklammert, ebenso wie einige andere Werte, bei denen entweder aufgrund mangelnder Probenmenge die Vergleichsmeßgrößen nicht bestimmt werden konnten oder die aus anderen Gründen für die weitere Untersuchung als ungeeignet erschienen, z.B. aufgrund von Kontamination durch Fische oder extrem niedrige Partikelflüsse mit Brutto-Trockengewichten unter 10 mg, die mit einem großen relativen Fehler behaftet sind.

V.1.2 Wasser und SPM

Die hier bestimmten Konzentrationen gelöster Aminosäuren (TDHAA bzw DFAA) liegen zum großen Teil im erwarteten nanomolaren Bereich und sind größenordnungsmäßig vergleichbar mit den SPM-gebundenen Aminosäurenkonzentrationen im Wasser (Tabelle 9). Ein Maß für die Verteilung einer Komponente zwischen Partikeln und wässriger Lösung bildet der Verteilungskoeffizient K_d , der sich aus dem Quotienten der Gehalte von Partikeln und Lösung berechnet (Duinker 1986). Für die gelösten Aminosäuren liegt der Gehalt im nmol/Kg-Bereich, der Aminosäuregehalt sinkender und suspendierter Partikel beträgt einige mol/Kg (vgl. Kapitel IV.1.5). Der Verteilungskoeffizient K_d ist demnach etwa 10^9 , daß heißt, marine Partikel enthalten pro Masse ca. eine Milliarde mal mehr Aminosäuren als das sie umgebende Meerwasser.

Hierzu ist anzumerken, daß die Verteilung zwischen Partikeln und Lösung für die Aminosäuren nicht dem chemischen Lösungsgleichgewicht entspricht; ihre Löslichkeit ist um einige Größenordnungen höher (Weast 1976). Vielmehr wird die Konzentration gelöster Aminosäuren durch die biologische Aktivität in der Wassersäule gesteuert, d.h. sie werden vor allem von Bakterien schnell aufgenommen (Keil und Kirchman 1991b), so daß sich höhere Konzentrationen im Meerwasser nicht bilden können.

Der enorme Aminosäuregehaltsunterschied zwischen Partikeln und wässriger Lösung erfordert die vollständige Trennung derselben als Voraussetzung für die Konzentrationsbestimmung der gelösten Aminosäuren. Schon Fuhrmann und Bell (1985) beschrieben die unerwünschte Freisetzung von Aminosäuren während der Filtration durch das Platzen von Zellen bei zu hohem Filtrationsdruck. Sie empfehlen, die filtrierte Wassermenge unter 20 cm^3 zu halten, um die Wahrscheinlichkeit der Zerstörung von Zellen zu minimieren.

Bei der in dieser Arbeit durchgeführten Druckfiltration (siehe Methodischen Teil) wurden jeweils $20\text{-}30 \text{ cm}^3$ Meerwasser filtriert und daraus ein bis zwei (1 cm^3)-Subproben für die DAA-Bestimmung entnommen. Die gesamte Menge filtrierten Wassers (für die SPM-Bestimmung) lag zwischen 250 und 500 cm^3 .

Tabelle 15: Vergleich einiger DFAA-Konzentrationen [nM] im Seegebiet 47°N - 20°W mit unfiltrierten Parallelproben (Station 211, Mai 92)

Tiefe	780 m	720 m	500 m	250 m	150 m	115 m	100 m	80 m
Filtriert	20,69	22,24	374,84	74,05	971,28	25,22	32,68	104,30
Unfiltriert	31,62	57,25	67,49	9,52	93,20	57,05	48,46	142,19

Kommt es zum Platzen von Zellen während der Filtration, wird mit Aminosäuren hochangereicherter Zellinhalt in das Filtrat gespült und dadurch die DAA-Konzentration stark erhöht. Umge-

kehrt sind die Verluste durch Platzen einzelner Zellen für das im Vergleich hochkonzentrierte SPM kaum von Bedeutung.

Die aufgetretenden Unregelmäßigkeiten in den bestimmten TDHAA-Konzentrationen (siehe Ergebnisse) deuten auf diesen Filtrationsfehler hin. Dazu paßt auch, daß die in einigen Fällen genommenen unfiltrierten Parallelproben teilweise erheblich niedrigere DFAA-Konzentrationen aufweisen als die filtrierten (Tabelle 15).

Für die weitere Diskussion wurden die gelösten Aminosäuren daher nicht verwendet. Die Betrachtung der Wassersäule bezieht sich allein auf die SPM-Profile, auf die sich obiger Filtrationsfehler nicht meßbar auswirkt.

Die Genauigkeit der bestimmten SPM-Aminosäurenkonzentrationen wird nicht beeinflusst durch Probennahme-inhärente Fehlerquellen wie bei den Sinkstoffen (Fängigkeit der Fallen, swimmer, etc.) und sollte daher bei sorgfältigem und kontaminationsfreien Arbeiten im Bereich des analytischen Fehlers (5-10%) liegen.

Die Frage, wie repräsentativ die bestimmten SPM-Aminosäurenkonzentrationen für den beprobten Wasserkörper sind, hängt von dessen Homogenität in der Partikelkonzentration ab. Marine Partikel bilden ein weites Spektrum verschiedener Größenklassen von Bruchteilen eines Mikrometers Partikeldurchmesser bis hin zu Makroaggregaten (marine snow) von mehreren Zentimetern Durchmesser (Feely et al. 1991, Alldrege 1991). Je größer dabei die Partikel sind, in desto kleinerer Menge sind sie vorhanden, d.h. für große Partikel wird die Wahrscheinlichkeit, bei gegebenem Probenahmevolumen eine für den gesamten Wasserkörper repräsentative Probe zu gewinnen, immer geringer. Dies kann dazu führen, daß sich die bestimmten Konzentrationen im SPM aus zwei Wasserschöpfern derselben Tiefe deutlich unterscheiden. So beschreibt Bishop (1991) den Fehler bei der SPM-Bestimmung paralleler 1L-Wasserproben während der GEOSECS Expedition 1972-73 mit $\pm 10-20\%$. Die SPM-Aminosäurenkonzentrationen wurden hier in nur einem Fall doppelt bestimmt (Station 80, 50 m Tiefe), die Abweichung betrug ca. 30 %. Grundsätzlich läßt sich das Problem einer repräsentativen Probennahme durch Erhöhen des Probenvolumens verringern. Dies kann durch mehrere parallele Schöpferproben oder durch *in situ*-Filtration größerer Volumina geschehen (Feely 1991, Petrick et al. im Druck).

V.1.3 Sedimentproben

Hervorstechendes Merkmal der bestimmten Aminosäuren im Sediment ist ihre Konstanz in Zusammensetzung und Gehalt, sowohl im regionalen Vergleich als auch im Tiefenverlauf (vgl. Kapitel IV.3). Dies demonstriert zum ersten den geringen analytischen Fehler der Bestimmungsmethode und zum zweiten die geringe Beeinflussung der Probennahme durch Inhomogenität des

Probenmaterials wie bei der SPM-Beprobung und durch variable Effektivität des Probennahmege­r­ätes wie bei den Sinkstoffallen.

Demnach sind die bestimmten Aminosäuregehalte des Sediments sowohl als relativ genau als auch als repräsentativ für den Beprobungskörper anzusehen. Ihre Aussagekraft im Sinne der Untersuchung von an die biologische Produktion gekoppelten Prozessen ist aber nur gering. Die JGOFS-relevanten Prozesse beim Export mariner Partikel werden in den Aminosäurenkonzentrationen des Sediments nicht abgebildet. Diese bilden jedoch als Endglied des Partikelflusses den Rahmen für eine Bilanzierung der Aminosäurenflüsse in der Wassersäule.

Die hier gefundene horizontale Homogenität des Aminosäuregehalts im Sediment kann nicht ohne weiteres auf andere Gebiete übertragen werden. So fand z.B. Mintrop (1990) am Norwegischen Schelfhang eine relativ hohe, kleinräumige Variabilität mit Oberflächengehalten zwischen 4 und 15 $\mu\text{mol/g}$, im Küstenbereich bzw. Ästuaren werden noch weit höhere Aminosäuregehalte angetroffen (50-600 $\mu\text{mol/g}$ - Henrichs und Farrington 1987).

V.2 Saisonale Variabilitäten

Im folgenden werden die innerhalb des Probenahmezeitraums aufgetretenden Veränderungen in bezug auf die bestimmten Aminosäuren betrachtet. Die Betrachtung erfolgt gegliedert nach den verschiedenen Probenarten.

V.2.1 Sinkstoffe

Die Sinkstoffe aller 3 Stationen (L1-L3) zeigen saisonale Veränderungen der Aminosäuren in den Gesamtflüssen, den Gehalten und in ihrer Zusammensetzung. Diese Variabilitäten sind generell in größerer Tiefe weniger stark ausgeprägt, ihre Diskussion bezieht sich daher überwiegend auf die Fallen in 1000 m Tiefe (L2 92).

V.2.1.1 Gesamtaminosäurenflüsse und -gehalte

Die Höhe des Aminosäurenvertikalflusses ist in erster Linie gekoppelt an den vertikalen Partikel­fluß. In Zeiten erhöhter biologischer Produktion in der euphotischen Zone nimmt auch der Exportfluß in tiefere Wasserschichten zu, was sich als Partikelflußsignal in den Sinkstoffallen bemerkbar macht (z.B. Lohrenz et al. 1992, Honjo u. Manganini 1993, Michaels et al. 1994b). So gehen Aminosäuren- und Partikelfluß erwartungsgemäß über große Teile des Beprobungszeitraums parallel, was auch in anderen Meersgebieten immer wieder gefunden wird (z.B. im Pazifik - Haake et al. 1993, im Arabischen Meer - Haake et al. 1992, im Sargassomeer - Ittekkot et al. 1984a, in Antarktischen Gewässern parallel zu POC - Liebezeit und v.Bodungen 1987) und in Abb. 32 für Station L3 92 gezeigt ist.

Zu Unterschieden im saisonalen Verlauf von Aminosäuren- und Gesamtpartikelfluß kommt es vor allem in Zeiten mit wenig Partikelfluß. Das zeigt Abb. 34 für die Station L2 92 (1000 m). Hier zeigt der Aminosäurenfluß abweichend zum Partikelfluß ein starkes Herbst-Signal von Juli bis Ende August 1992, während der Partikelfluß nach starkem Frühjahrssignal (hier parallel zum Aminosäurenfluß) im März 1992

mehr oder weniger kontinuierlich im Jahresverlauf abnimmt und erst wieder im April 93 ein kurzes Signal auftritt. Der Aminosäurenfluß auf Station L2 92 zeigt sich mit 5 erkennbaren Ereignissen (April 92, Mai/Juni 92, Juli-August 92, Dezember 92 und Februar 93, Abb. 34) saisonal stärker variabel als der Partikelfluß.

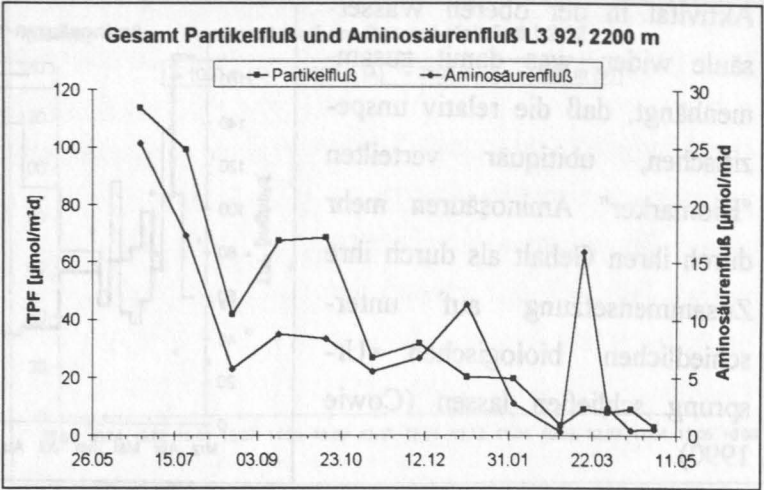


Abb. 32: Aminosäuren- und Partikelfluß auf Station L3 1992/93 in 2200 m Tiefe.

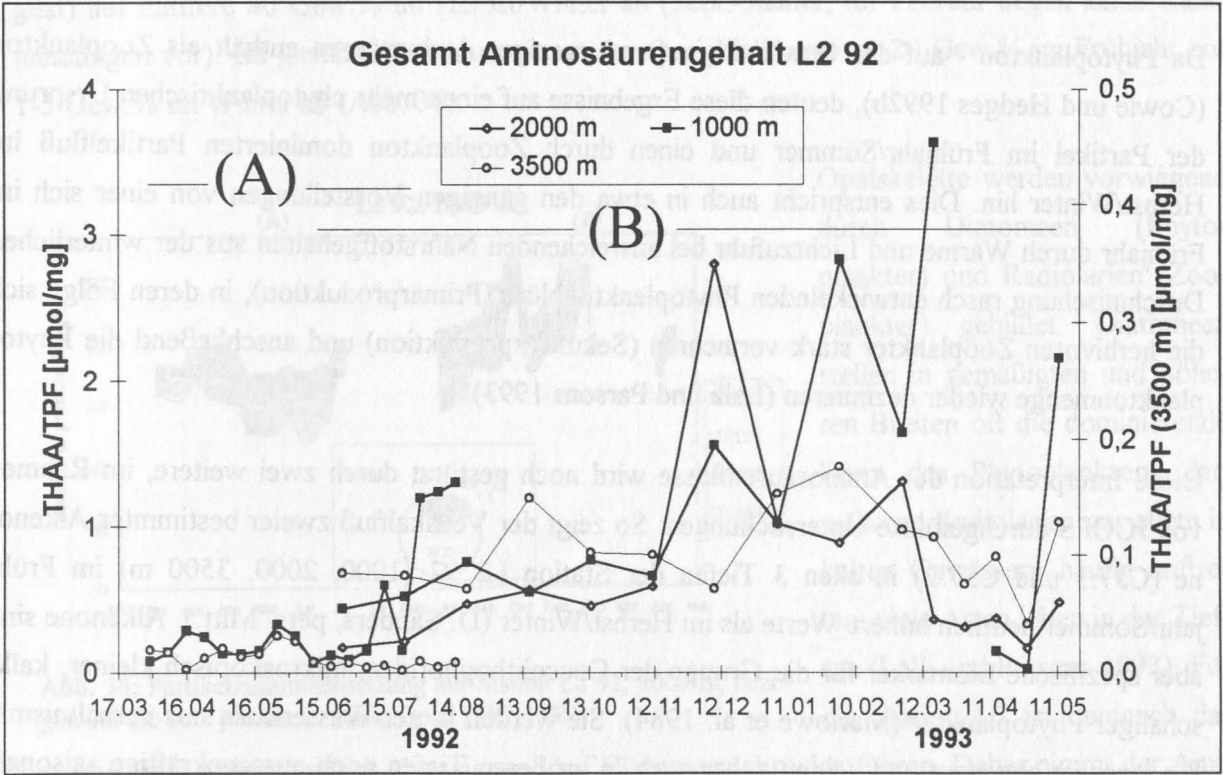


Abb. 33: Aminosäuregehalt der Sinkstoffe auf Station L2 92 in allen Beprobungstiefen. Die Proben aus 3500 m Tiefe sind extra skaliert (rechts).

Die Unterschiede zwischen Partikelfluß und Aminosäurenfluß werden hervorgerufen durch einen saisonal stark variierenden Aminosäuregehalt der Proben. Hierin spiegelt sich die biologische

Aktivität in der oberen Wassersäule wider, was damit zusammenhängt, daß die relativ unspezifischen, ubiquitär verteilten "Biomarker" Aminosäuren mehr durch ihren Gehalt als durch ihre Zusammensetzung auf unterschiedlichen biologischen Ursprung schließen lassen (Cowie 1990).

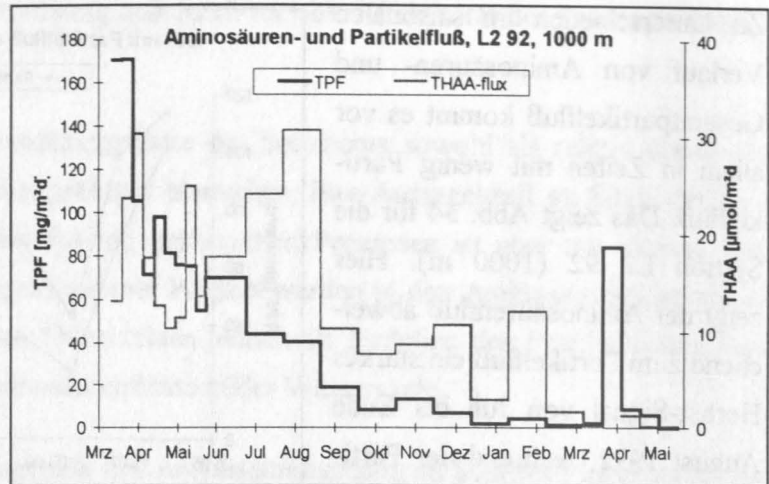


Abb. 33 zeigt den Aminosäuregehalt im Jahresverlauf der Station L2 92. In 1000 m Tiefe fällt dort

eine deutliche Zweiteilung auf zwischen Partikeln mit niedrigem Aminosäuregehalt (unter 1 µmol/mg), die in den Frühjahrs- und Sommermonaten gefangen werden, und Partikeln mit hohem Aminosäuregehalt (1-4 µmol/mg), die vorwiegend in den Herbst- und Wintermonaten gefangen werden.

Abb. 34: Aminosäuren- und Partikelfluß auf Station L2 92, 1000 m. Für die Überlappingsperiode Mitte Juni bis Mitte August 1992 sind hier die Mittelwerte aus Verankerung A und B dargestellt.

Da Phytoplankton - auf das Gewicht bezogen - weniger Aminosäuren enthält als Zooplankton (Cowie und Hedges 1992b), deuten diese Ergebnisse auf einen mehr phytoplanktischen Ursprung der Partikel im Frühjahr/Sommer und einen durch Zooplankton dominierten Partikelfluß im Herbst/Winter hin. Dies entspricht auch in etwa den gängigen Vorstellungen von einer sich im Frühjahr durch Wärme und Lichtzufuhr bei ausreichenden Nährstoffgehalten aus der winterlichen Durchmischung rasch entwickelnden Phytoplanktonblüte (Primärproduktion), in deren Folge sich die herbivoren Zooplankter stark vermehren (Sekundärproduktion) und anschließend die Phytoplanktonmenge wieder dezimieren (Lalli und Parsons 1993).

Diese Interpretation der Aminosäurenflüsse wird noch gestützt durch zwei weitere, im Rahmen von JGOFS durchgeführte Untersuchungen: So zeigt der Vertikalfluß zweier bestimmter Alkenone (C37:3 und C37:2) in allen 3 Tiefen der Station L2 92 (1000, 2000, 3500 m) im Frühjahr/Sommer deutlich höhere Werte als im Herbst/Winter (D. Sanders, pers. Mitt.). Alkenone sind aber spezifische Biomarker für die Gruppe der Coccolithophoriden, mikroskopisch kleiner, kalkschaliger Phytoplankter (Marlowe et al. 1984). Sie werden in der Wassersäule nur verhältnismäßig langsam abgebaut und zeigen daher auch in größeren Tiefen noch aussagekräftige saisonale Signale (D. Sanders, pers. Mitt.).

Des weiteren zeigen die aus allen Tiefen der Station L2 92 durchgeführten Zählungen von Foraminiferenschalen eine deutliche Zunahme von Frühjahr bis Winter. Die Foraminiferen-Daten wur-

den zur Verfügung gestellt von Ralf Schiebel (Uni Tübingen) und sind in Abb. 35 dargestellt als relativer Anteil am Gesamt-Kalkfluß (Gew.%). Foraminiferen stellen eine große Gruppe heterotropher, kalkschaliger Organismen dar (Lalli und Parsons 1993) und tragen im Seegebiet 47°N-20°W erheblich zum Gesamtpartikelfluß bei.

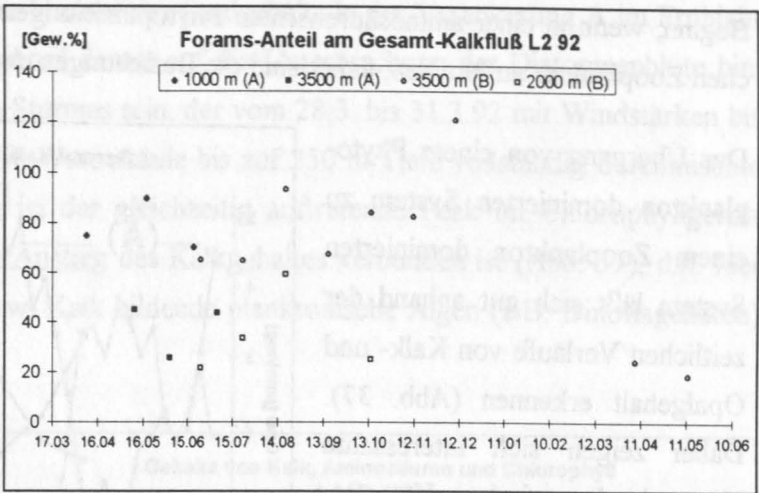


Abb. 35: Der Anteil der Foraminiferen-Schalen am Gesamt-Kalkfluß steigt vom Frühjahr bis zum Winter auf Station L2 92.

Im Hinblick auf die diskutierte

Sommer/Winter-Variabilität lassen sich nun auch die aufgezeigten Beziehungen zwischen Aminosäuregehalt und dem Kalkgehalt, Opalgehalt bzw. Kalk/Opal-verhältnis (Abb. 21) erklären:

Entsprechend der Zunahme heterotropher Foraminiferen (Abb. 35) steigt der Kalkgehalt der aufgefangenen Partikel insgesamt von im Mittel ca. 60 Gew.% im Frühjahr/Sommer (bis Ende August) auf mittlere 80 Gew.% im Herbst/Winter an (Sept.-Januar, für Februar liegen keine Kalkmessungen vor). Im gleichen Zeitraum nimmt der Opalgehalt von ca. 20 Gew.% im Frühjahr auf 1-5 Gew.% im Winter ab (Abb. 36).

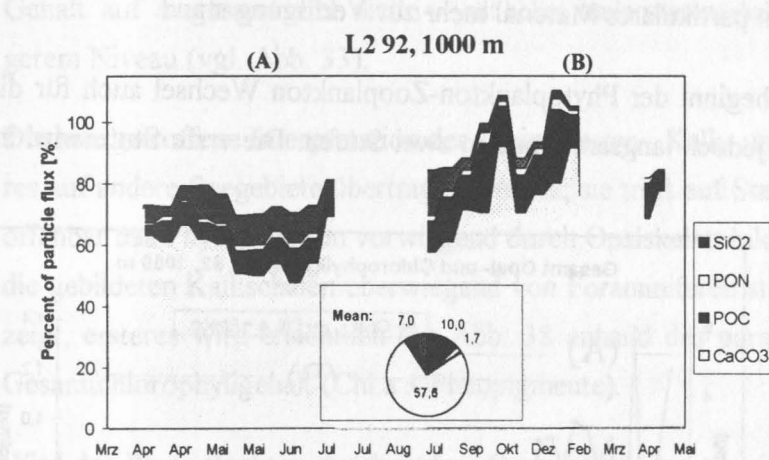


Abb. 36: Partikelzusammensetzung auf Station L2 92, 1000 m, bezogen auf die bulk parameter Kalk, Opal, POC, PON

biogene Opal wahrscheinlich überwiegend auf Diatomeen zurückzuführen. Daher nimmt der Aminosäuregehalt mit zunehmendem Opal-, also Phytoplanktongehalt ab. Umgekehrt steigt der Aminosäuregehalt mit der Zunahme des Kalkgehalts, die durch die erhöhte Foraminiferenanzahl erzeugt wird. Die Änderung des Aminosäuregehalts durch Änderung des Kalk- bzw. Opalgehalts ist am größten zu Beginn, wenn in einer aminosäurenarmen Phytoplanktongemeinschaft die ersten

Opalskelette werden vorwiegend durch Diatomeen (Phytoplankter) und Radiolarien (Zooplankter) gebildet. Diatomeen stellen in gemäßigten und höheren Breiten oft die dominierende Form des Phytoplanktons dar, während Radiolarien vor allem in kalten Gewässern häufig auftreten; viele Arten leben in der Tiefsee (Lalli und Parsons 1993). Für die Station L2 ist demnach das

Beginn, wenn in einer aminosäurenarmen Phytoplanktongemeinschaft die ersten aminosäurenreichen Zooplankter auftauchen; daher sind die Beziehungen exponentiell (Abb. 21).

Der Übergang von einem Phytoplankton dominierten System zu einem Zooplankton dominierten System läßt sich gut anhand der zeitlichen Verläufe von Kalk- und Opalgehalt erkennen (Abb. 37). Dabei zeigen sich interessante Unterschiede zwischen Verankerung L2 92 A und L2 92 B, die ungefähr 10 sm auseinander lagen und sich in ihren Sammelzeiten um etwa zwei Monate überlappen. Für die Verankerung A voll-

zog sich der Phytoplankton-Zooplankton Wechsel sehr schnell innerhalb von nur 2-3 Fangintervallen (je 8 Tage) im Juni/Juli 1992. Der Wechsel von hohen zu niedrigen Opalgehalten und von niedrigen zu hohen Kalkgehalten geht einher mit einem Wechsel von niedrigen zu hohen Aminosäuregehalten und von hohem zu niedrigem Partikelfluß. Der Partikelfluß wird für die letzten Proben der Verankerung A dabei so niedrig, daß Kalk und Opal nachher nur noch im Überstand bestimmt werden konnten, weil kein partikuläres Material mehr zur Verfügung stand.

Zur gleichen Zeit (Juni/Juli 1992) beginnt der Phytoplankton-Zooplankton Wechsel auch für die Verankerung B, vollzieht sich hier jedoch langsamer und in zwei Stufen: Die erste Stufe wird im August 92 erreicht und bleibt stabil bis November 92, worauf sich der Wechsel fortsetzt und die maximale Ausprägung im Januar 93 erreicht. Im April 93, dem nächsten Frühjahrssignal im Partikelfluß, entsprechen Kalk- und Opalgehalt wieder einem Phytoplankton dominierten System. Einen analogen Verlauf zeigt der Aminosäuregehalt, der ebenfalls im April 93 wieder unter $1 \mu\text{mol/mg}$ liegt.

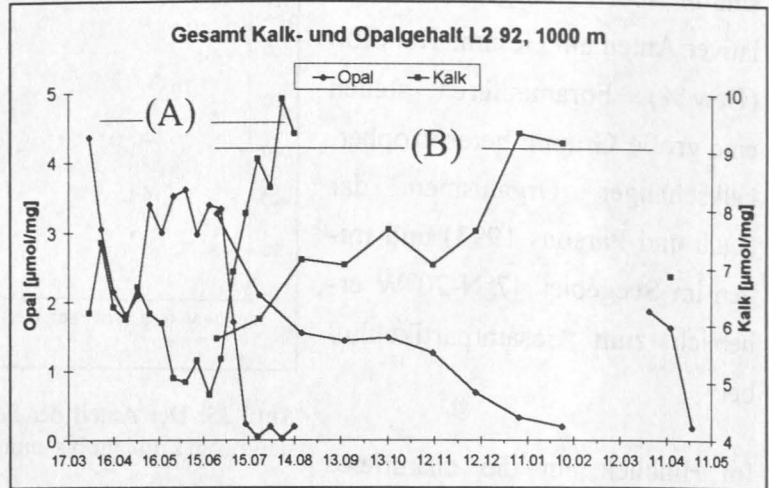


Abb. 37: Kalk- und Opalgehalt der Partikel auf L2 92 in 1000 m Tiefe im zeitlichen Verlauf.

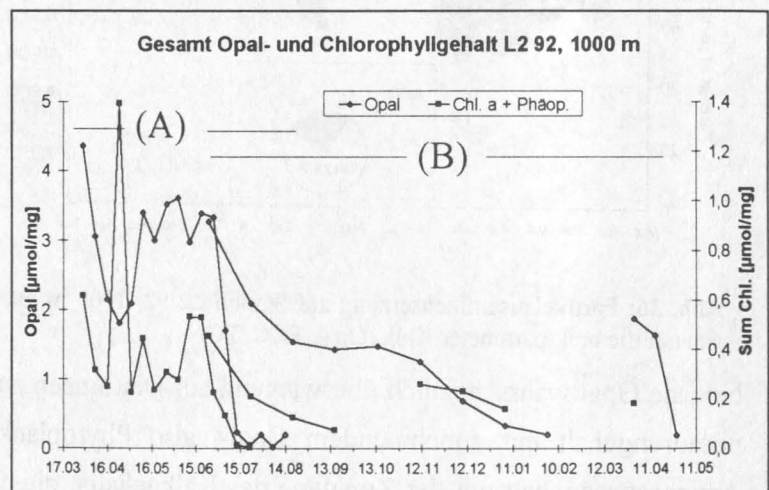


Abb. 38: Der parallele Verlauf von Opal- und Gesamt-Chlorophyllgehalt auf Station L2 92, 1000 m deuten auf durch Diatomeen bestimmtes Phytoplankton hin.

Ein interessantes Detail findet sich im Verlauf des Opalgehalts in der Verankerung A im Frühjahr 1992: Der kurzfristige Einbruch im April deutet auf die Unterbrechung der Diatomeenblüte hin. Dies könnte die Folge eines heftigen Sturmes sein, der vom 28.3. bis 31.3.92 mit Windstärken bis 12 Bft in diesem Gebiet tobte und die Wassersäule bis auf 250 m Tiefe vollständig durchmischte (Pfannkuche et al. 1993). Auffällig ist der gleichzeitig auftretende Peak im Chlorophyllgehalt (Abb. 38), der auch nicht mit einem Anstieg des Kalkgehaltes verbunden ist (Abb. 37), d.h. hier dominierten kurzfristig kein Opal bzw. Kalk bildende planktonische Algen (z.B. Dinoflagellaten) die Phytoplanktonzusammensetzung.

Die saisonale Veränderung des Aminosäuregehalts von niedrigen Werten in der warmen Jahreszeit zu hohen Werten während der kalten Monate lässt sich auch in 2000 m Tiefe noch gut verfolgen, wenngleich die Änderungen insgesamt bis auf den hohen Dezemberwert etwas geringer ausfallen. In 3500 m Tiefe ist von diesem Trend nur noch wenig zu sehen; hier sind Variation und Gehalt auf insgesamt viel niedrigerem Niveau (vgl. Abb. 33).

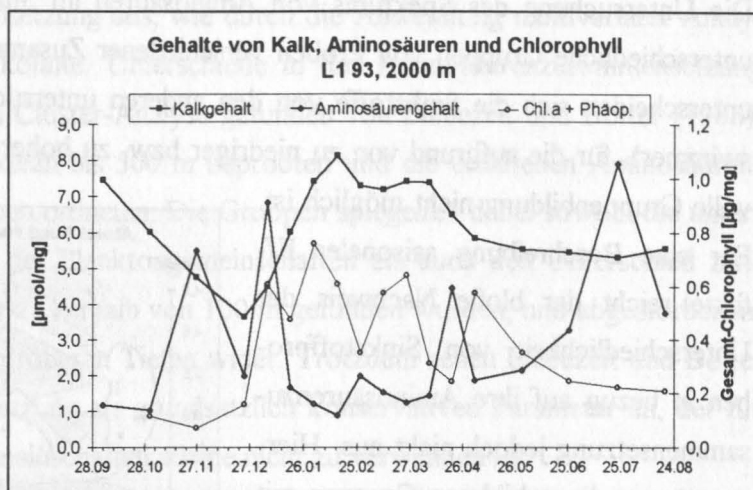


Abb. 39: Station L1 zeigt in 2000 m ähnlichen Verlauf zwischen Kalk- und Chlorophyllgehalt. Niedrige Kalk- und Chlorophyllgehalte sind mit hohen Aminosäuregehalten verbunden und umgekehrt.

Die hier getroffene Interpretation der Aminosäuren-, Kalk- und Opaldaten kann nicht ohne weiteres auf andere Seegebiete übertragen werden; sie trifft auf Station L2 92 nur deshalb zu, weil hier offenbar das Phytoplankton vorwiegend durch Opalskelett bildende Diatomeen bestimmt wird und die gebildeten Kalkschalen überwiegend von Foraminiferen stammen. Letzteres ist in Abb. 35 gezeigt, ersteres wird ersichtlich aus Abb. 38 anhand des parallelen Verlaufs von Opalgehalt und Gesamtchlorophyllgehalt (Chl.a + Phäopigmente).

Wird das Phytoplankton durch andere Organismenarten dominiert, z.B. durch Kalkskelett bildende Coccolithophoriden, ergeben sich auch andere Beziehungen zwischen Kalk- bzw. Opalgehalt und Aminosäuregehalt. Dies ist zu beobachten auf der südlichsten Station (L1 93). Dort variiert der Aminosäuregehalt in 2000 m Tiefe ebenfalls saisonal mit niedrigen Werten um 0,2-0,4 µmol/mg im biologischen Frühjahr und Sommer (Januar bis Mai 1994) und höheren Werten im biologischen Winter und Herbst (November, Dezember 1993, Juni bis September 1994).

In dem subtropischen Meeresgebiet 33°N-21°W (L1) wird die Phytoplanktonzusammensetzung

durch Coccolithophoriden bestimmt, was durch im Vergleich mit L2 92 um eine Größenordnung höhere Alkenon-Flüsse gezeigt werden konnte (Dirk Sanders, pers. Mitt.). Somit sind hier Kalk- und Chlorophyllgehalt miteinander verbunden (Abb. 39), wodurch sich auch die hier negative Korrelation zwischen Kalkgehalt und Aminosäuregehalt (Abb. 39) erklärt: Niedrigere Aminosäuregehalte bedeuten mehr phytoplanktisch dominierte Partikel (s.o.), d.h. in diesem Fall mehr Coccolithophoriden, also höheren Kalkgehalt.

V.2.1.2 Zusammensetzung der Aminosäuren

Die Untersuchung des Spektrums von Aminosäuren im Sinkstoffallenmaterial ergab signifikant unterschiedliche Gruppen von Proben verschiedener Zusammensetzung (Kapitel IV.4.2). Hierin unterscheiden sich die Sinkstoffe von den anderen untersuchten Probenarten (SPM, Sediment, swimmer), für die aufgrund von zu niedriger bzw. zu hoher Innergruppen-Variabilität eine sinnvolle Gruppenbildung nicht möglich ist.

Für eine Beschreibung saisonaler Effekte reicht der bloße Nachweis der Unterschiedlichkeit von Sinkstoffproben in bezug auf ihre Aminosäurezusammensetzung jedoch nicht aus. Hierzu müssen die gebildeten Gruppen mit anderen im Jahresverlauf variierenden Größen in Zusammenhang gebracht werden. Ziel dabei ist, qualitative Aussagen machen zu können über saisonale Änderungen in der Partikelzusammensetzung bzw. -herkunft.

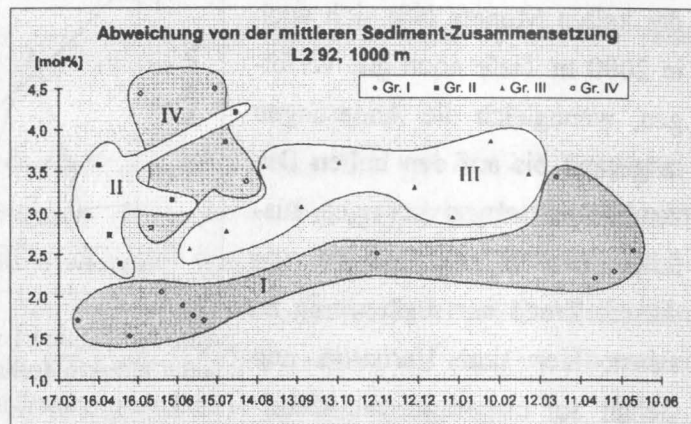


Abb. 40: Abweichung der Aminosäurezusammensetzung der Sinkstoffproben auf Station L2 92, 1000 m von der mittleren Aminosäurezusammensetzung des unterliegenden Sediments im saisonalen Verlauf. Die in der Cluster-Analyse gebildeten Gruppen sind durch Umrandungen markiert.

Abb. 40 zeigt die für L2 92 in 1000 m

Tiefe gebildeten Gruppen im zeitlichen Verlauf. Aufgetragen ist die Abweichung der Aminosäurezusammensetzung der Sinkstoffproben von der mittleren Aminosäurezusammensetzung im Sediment:

$$\bar{\sigma} = \frac{\sum_j |(X_j - \bar{X}_{sj})|}{G}$$

$\bar{\sigma}$ = Abweichung der Sinkstoffprobe von der mittleren Sedimentzus.
 X_j = Relative Konz. der Aminosäure j in der Sinkstoffprobe [mol%]
 \bar{X}_{sj} = Mittlere relative Konzentration von j im Sediment [mol%]
 G = Anzahl der Variablen (20 Aminosäuren)

Es deutet sich eine zeitliche Abfolge der identifizierten Gruppen an: Während die Partikel der Gruppen I und II hauptsächlich in den Sommer- und Frühjahrsmonaten auftreten, erscheinen die Partikel der Gruppe III vorwiegend im Herbst und Winter. Damit lassen sich die Partikelgruppen

auf die schon im Zusammenhang mit dem Aminosäuren-, Kalk- und Opalgehalt diskutierte Sommer-Winter Variabilität zurückführen (vgl. Kapitel V.2.1.1). Die Partikel der Gruppen I und II sollten demnach mehr phytoplanktischen Ursprungs sein, während die Partikel der Gruppe III stärker durch Zooplankton geprägt sein sollte. Gruppe IV liegt zeitlich im Sommer, jedoch sind in dieser Gruppe die Proben aus der L2 92 A-Verankerung, in der sich zu dieser Zeit der Phytoplankton-Zooplankton Wechsel vollzieht. Gruppe IV wäre demnach ebenfalls mehr durch Zooplankton dominiert und eher für den biologischen Winter charakteristisch.

Die saisonale Änderung in der Zusammensetzung der Sinkstoffpartikel drückt sich also in der Änderung ihrer Aminosäurezusammensetzung aus, wie durch die Anwendung multivariater Analyseverfahren nachgewiesen werden konnte. Unterschiede in der Aminosäurezusammensetzung mariner Partikel wurden auch durch Cluster-Analyse gefunden von Liebezeit und Bölter (1986), die den Antarktischen Oberflächenozean bis 500 m beprobten und die erhaltenen Aminosäurespektren zu 14 verschiedenen Gruppen ordneten. Die Gruppen spiegelten dabei sowohl die unterschiedliche Artenzusammensetzung der Planktongemeinschaften als auch den Unterschied zwischen lebenden Zellen, die vorwiegend oberhalb von 100 m gefunden wurden, und abgestorbenen, teilweise remineralisierten Zellen in größeren Tiefen wider. Trotzdem sehen Liebezeit und Bölter (1986) die Aminosäurezusammensetzung als grundsätzlich konservativen Parameter an, der für die Unterscheidung von Planktongemeinschaften alleine nicht zu verwenden ist.

In den meisten Fällen wird die Zusammensetzung der Aminosäuren als relativ konstant (Lee et al. 1983, Mintrop 1990, Hubberten 1995) und für quellenspezifische Untersuchungen als weitgehend ungeeignet (Cowie 1990, Cowie und Hedges 1992b) betrachtet. Lediglich die Verhältnisse einzelner Aminosäuren werden zur Partikelcharakterisierung herangezogen, so z.B. asp/bala und glu/gaba, welche als charakteristisch für den Remineralisierungsgrad angesehen werden (Haake et al. 1993), da die non-Protein Aminosäuren bala und gaba aus dem Abbau von asp und glu entstehen (Lee und Cronin 1982, Ittekkot 1984a). Auch wurde die relative Abundanz einzelner Aminosäuren diskutiert, wie etwa von Asparaginsäure, welche in Foraminiferen angereichert vorliegt, oder von Glycin, das in Radiolarien (kieselschalige Zooplankter) stärker vertreten ist (King 1974, zitiert in Ittekkot 1984a). Das Verhältnis asp/gly wird auch als Indikator für kalk- bzw. opalhaltiges Material herangezogen (Ittekkot et al. 1984b), was zurückgeht auf eine Veröffentlichung von Heckey et al 1973, die einen hohen Glycinanteil im organischen "coating" von Diatomeen-Zellwänden fanden.

Die Signifikanz der Unterschiede zwischen den über die Cluster-Analyse gebildeten Probengruppen reicht als Beurteilungskriterium für die Bewertung dieser Einteilung nicht aus, vielmehr müssen hierzu die anderen verfügbaren Meßparameter herangezogen werden. Sind die gefundenen Unterschiede in der Aminosäurezusammensetzung der Sinkstoffe auf saisonale Änderungen in

der Partikelzusammensetzung zurückzuführen, dann sollten sich die gebildeten Probengruppen auch in anderen Meßgrößen unterscheiden.

Hierzu ist in Abb. 41 die prozentuale Verteilung verschiedener Meßgrößen (POC-, Chlorophyllgehalt, usw.) auf die gebildeten Proben-Cluster für die Verankerung L2 92 (1000 m) dargestellt. Die betrachteten Meßgrößen verteilen sich dabei durchaus unterschiedlich auf die gebildeten Gruppen: So ist z.B. Gruppe III gekennzeichnet durch ein hohes Kalk/Opal-Verhältnis, durch niedrigen Chlorophyllgehalt, relativ hohen Organik (POC, PON)-Anteil und einen hohen Aminosäuregehalt (bezogen auf Gewicht und auf organischen Kohlenstoff) bei insgesamt niedrigem Partikelfluß. Diese Beobachtungen lassen sich gut erklären durch einen vornehmlich zooplanktischen Ursprung der sinkenden Partikel aus Gruppe III. Im Gegensatz hierzu ist die mehr phytoplanktisch geprägte Gruppe II gekennzeichnet durch hohen Chlorophyll- und niedrigen Aminosäuregehalt, ein relativ niedriges Kalk/Opal -Verhältnis und weniger POC, PON-Anteil bei insgesamt hohem Gesamtpartikelfluß. Die Gruppen I und IV verhalten sich entsprechend, wenn gleich weniger stark ausgeprägt.

Saisonale Veränderungen im Verhältnis einzelner Aminosäuren wurden ebenfalls überprüft. Für das Verhältnis asp/gly ergab sich in keiner Verankerung (L1-L3) eine Korrelation mit dem Kalk/Opal-Verhältnis, was aber zu erwarten gewesen wäre, da asp/gly als Indikator für kalk- bzw. opalhaltiges Material herangezogen wird (Ittekkot 1984b). Einzige Ausnahme hiervon bildet Falle 43 (L2 92 A, 3500 m), wel-

che vor allem durch unerklärlich niedrigen Aminosäuregehalt der Partikel auffiel (Tabelle 8). Hier zeigen asp/gly und Kalk/Opal einen ähnlichen zeitlichen Verlauf (nicht dargestellt).

Die asp/bala und glu/gaba Verhältnisse aller 3 Stationen verhalten sich ähnlich dem Aminosäuregehalt, jedoch sind ihre saisonalen Schwankungen stärker ausgeprägt. Haake et al. (1993) beschreiben einen parallelen Verlauf zwischen asp/bala, glu/gaba und dem Aminosäurenfluß, was durch verminderte Remineralisierung in "high flux" Perioden erklärt wird. Die hier gefundene Korrelation mit dem Aminosäuregehalt deutet ebenfalls auf geringere Remineralisierung aminosäurenreicher Partikel hin. Partikel mit hohem asp/bala bzw. glu/gaba -Verhältnis sind demnach

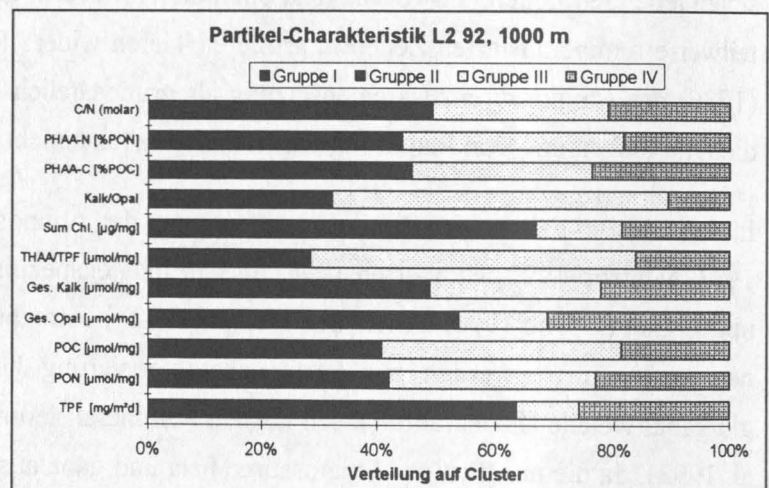


Abb. 41: Verteilung verschiedener Meßgrößen über die Proben-Cluster der Station L2 92, 1000 m

frischer, weniger stark abgebaut, was jedoch nicht notwendigerweise mit hohen Partikelflüssen zusammenfällt (Kapitel IV.1.5).

V.2.1.3 Rücklösungsprozesse in den Probenflaschen

Die innerhalb der Expositionszeit einer Probe gesammelten Partikel werden nach dem Drehen des Proben Tellers in der Flasche für die restliche Verankerungsdauer (maximal 1 Jahr) unter *in situ* Bedingungen gelagert. Während dieser Zeit finden physikalisch-chemische Prozesse statt wie Aggregation/Disaggregation, Lösung/Ausfällung, hydrolytische Spaltung und andere Reaktionen. Treibende Kraft dieser Prozesse ist das bestehende Konzentrationsgefälle zwischen Partikeln und Überstandswasser, in dessen Folge die Auflösung der Partikel bis zur Einstellung der Lösungsgleichgewichte für die verschiedenen individuellen Verbindungen fortschreitet. Biologische Prozesse wie die bakterielle Respiration sollten durch das zugesetzte Vergiftungsmittel weitgehend verhindert werden (vgl. Kapitel III.1.2).

Bisher wurde der Prozeß der Partikelauflösung lediglich durch Einbeziehen der überstandsgelösten Konzentrationen in die Berechnung der Gesamtflüsse berücksichtigt. An dieser Stelle soll daher geprüft werden, ob der Grad der Aminosäuren-Rücklösung ebenfalls Aussagen ermöglicht über saisonale Änderungen in der Partikelzusammensetzung oder von den Lösungseigenschaften der einzelnen Aminosäuren abhängt.

Abb. 42 zeigt für die Station L2 92 den Anteil überstandsgelöster Aminosäuren an der gesamten Aminosäurenmenge in Abhängigkeit von dem partikulären Aminosäurenfluß. Die in den swimmern bestimmten Aminosäuren wurden hier den partikulären Aminosäuren zugerechnet, da die Lösung von Sinkstoffpartikeln und swimmern gleichzeitig erfolgt und swimmer-Aminosäuren sich nicht von den Aminosäuren der Sinkstoffe trennen lassen. Es zeigt

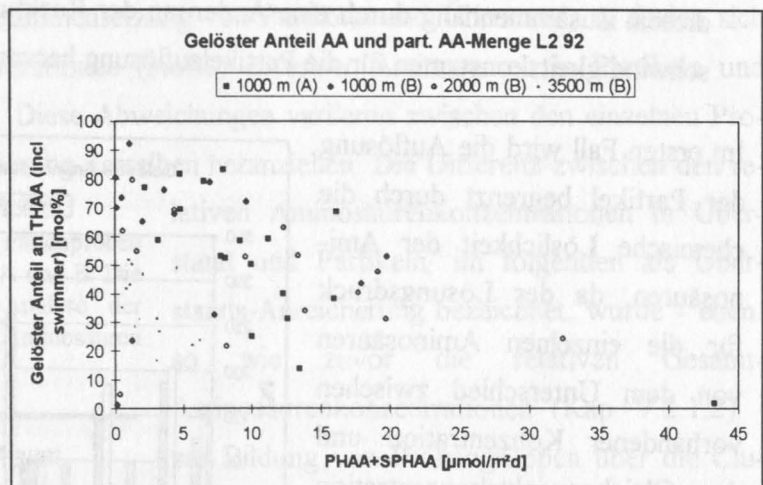


Abb. 42: Der Anteil überstandsgelöster Aminosäuren an der Gesamtmenge in Abhängigkeit vom partikulären Aminosäurenfluß auf Station L2 92. Die swimmer-Aminosäuren sind hier als Teil der partikulären Aminosäuren mit erfaßt.

sich ein deutlicher Trend zu abnehmenden Überstandsanteilen bei höheren partikulären Flüssen, d.h. je mehr partikuläre Aminosäuren in der Flasche vorliegen, desto weniger löst sich anteilig davon im Überstand. Als mögliche Ursachen für diesen Trend sind denkbar:

1. Durch die fortwährende Lösung der gefangenen Partikel reichert sich das Überstandswasser im Laufe der Zeit mit Aminosäuren an, so daß der Lösungsdruck immer geringer wird, der ja aus dem Konzentrationsgefälle zwischen Partikeln und Überstand resultiert und somit nur von dem Gehalt der Partikel und nicht von ihrer Menge abhängt. Größere Mengen von Partikeln lösen sich daher anteilig geringer.
2. Die Änderung des partikulären Aminosäurenflusses ist auch mit einer Änderung der Partikelzusammensetzung verbunden, wie schon durch den Vergleich von Aminosäuren-, Kalk- und Opalgehalt gezeigt werden konnte (vgl. Kapitel V.2.1.1). Im Herbst/Winter werden dabei nur wenig Partikel mit höherem Aminosäuregehalt gefangen, die sich zu einem größeren Anteil im Überstand lösen, im Frühjahr/Sommer ist es umgekehrt.
3. Der Auflösungsprozeß mariner Partikel ist zudem abhängig von den Reaktionsbedingungen in der Probenflasche wie pH, Temperatur und Druck. Die saisonale Änderung dieser Bedingungen im Meer ist in den beprobten Fallentiefen von 1000 m und darunter nur gering, die Probenflaschen bilden jedoch ein abgeschlossenes System, innerhalb dessen sich insbesondere der pH-Wert durch Remineralisierung organischer Substanz stärker ändern würde als im offenen Ozean (aus der Remineralisierung von 106 mol organischem Kohlenstoff werden nach dem Redfield-Verhältnis (Redfield 1934) 18 mol H^+ freigesetzt durch die Bildung von NO_3^- und PO_4^{3-}). Die Abnahme des überstandsgelösten Anteils mit zunehmender Partikelmenge würde in diesem Zusammenhang durch eine Änderung der Reaktionsbedingungen hin zu kleineren Geschwindigkeitskonstanten für die Partikelauflösung hervorgerufen.

Im ersten Fall wird die Auflösung der Partikel begrenzt durch die chemische Löslichkeit der Aminosäuren, da der Lösungsdruck für die einzelnen Aminosäuren von dem Unterschied zwischen vorhandener Konzentration und der Gleichgewichtskonzentration abhängt. Unter der Voraussetzung, daß alle Aminosäuren in genügender Menge partikulär vorliegen, sollten sich in diesem Fall die im Überstand gelösten Mengen entsprechend den Löslichkeiten der einzelnen Aminosäuren verhalten, d.h. Glycin

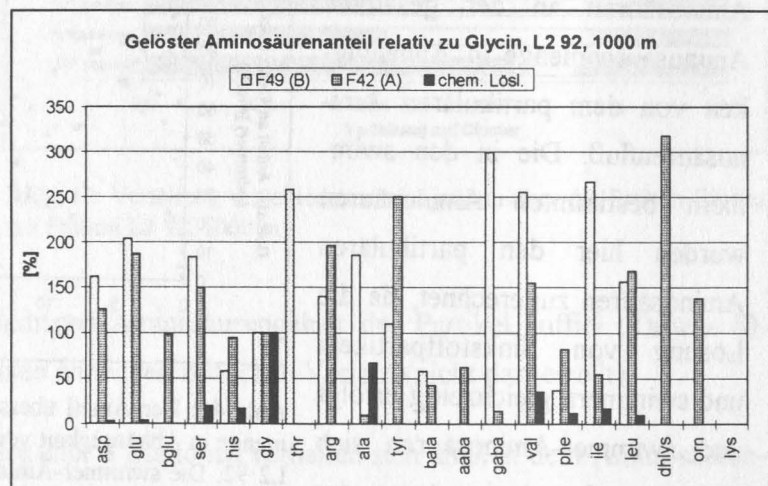


Abb. 43: Anteile überstandsgelöster Aminosäuren an der Gesamtmenge bestimmter Aminosäuren, ausgedrückt in Prozent relativ zu Glycin. Zum Vergleich dazu die chemische Löslichkeit in Wasser bei 25°C (Weast 1976), ebenfalls relativ zu Glycin. Dargestellt sind Fallenmittelwerte. Die Gesamtmenge bestimmter Aminosäuren ist die Summe aus überstandsgelösten Aminosäuren (TDHAA), Aminosäuren in Sinkstoffen (PHAA) und in schwimmern bestimmten Aminosäuren (SPHAA)

sollte den höchsten überstandsgelösten Anteil zeigen, da sie die größte Löslichkeit besitzt.

Die im Überstand gefundenen mikromolaren Mengen von Aminosäuren (vgl. Tabelle 7) betragen nach Weast (1976) für die meisten Aminosäuren weniger als 1 ‰ ihrer Löslichkeit in reinem Wasser bei 25 °C. Demnach ist es wahrscheinlich anzunehmen, daß die gemessenen Überstandskonzentrationen noch weit von den Konzentrationen des Lösungsgleichgewichts entfernt und somit von der chemischen Löslichkeit der einzelnen Aminosäuren unabhängig sind. Eine Verteilung der überstandsgelösten Aminosäurenmengen entsprechend ihrer Löslichkeit ist daher nicht zu erwarten und wird auch nicht gefunden (Abb. 43).

Die in Abb. 43 dargestellten Überstandsanteile sind Mittelwerte über eine Falle mit 19 bzw. 16 Proben mit sehr unterschiedlich ausgeprägter Partikelauflösung. Die Standardabweichung von diesen Mittelwerten beträgt für einzelne Aminosäuren teilweise das Doppelte des Mittelwertes. Diese ausgeprägte Variabilität spricht ebenfalls gegen eine Steuerung des Lösungsprozesses durch die von den einzelnen Proben unabhängigen Lösungseigenschaften der Aminosäuren.

Im zweiten Fall ist die Auflösung der Partikel und damit die im Überstand gefundene Aminosäurenmenge abhängig von der Partikelzusammensetzung; danach sollte sich die gefundene Variabilität in der Partikel-Überstand-Verteilung der Aminosäuren für die Charakterisierung der gefangenen Partikel verwenden lassen.

Vergleicht man die Aminosäurezusammensetzung von Partikeln und Überstand, so finden sich Unterschiede, die relativen Konzentrationen (mol%) einzelner Aminosäuren in Partikeln und Überstand weichen voneinander ab. Diese Abweichungen variieren zwischen den einzelnen Proben und lassen sich zur Charakterisierung derselben heranziehen. Die Differenz zwischen den re-

Tabelle 16: Gruppenzugehörigkeit der Fallenproben aus 1000 m, Station L2 92, Verankerung A und B. Die Gruppenbildung erfolgte über Cluster-Analyse der Überstandsanreicherungen der einzelnen Aminosäuren (vgl. Text).

Gruppe	Proben	Zeitraum
A	A: 2-12	27.3.92 - 23.6.92
B	A: 13,14	23.6.92 - 9.7.92
	B: 15	28.4.93 - 12.5.93
C	A: 15,17-19	9.7.92 - 18.8.92
D	B: 2-9	10.6.92 - 20.1.93
E	A: 16	17.7.92 - 25.7.92
	B: 10-16	20.1.93 - 26.5.93

lativen Aminosäurenkonzentrationen in Überstand und Partikeln, im folgenden als Überstands-Anreicherung bezeichnet, wurde - ebenso wie zuvor die relativen Gesamt-Aminosäurenkonzentrationen (Kap V.2.1.2) - zur Bildung von Probengruppen über die Cluster-Analyse eingesetzt. Auch hier erfolgte die Gruppenbildung über die euklidische Distanz als Proximitätsmaß und Fusionierung nach der Ward-Methode.

Aus der Cluster-Analyse für die 1000 m - Proben der Station L2 92 gehen 5 Gruppen von Proben hervor, die in strenger zeitlicher Abfolge stehen (Tabelle 16). Die mittlere Überstands-

reicherung der jeweiligen Gruppen ist in Abb. 44 dargestellt.

Die gebildeten Probencluster zeigen charakteristische Unterschiede in ihren Gehalten von Aminosäuren, Kalk und Opal: Gruppe A umfaßt die Frühjahrs- und Sommerproben der Verankerung A und ist gekennzeichnet durch niedrigen Aminosäuren- und Kalkgehalt bei hohen Opal- und Chlorophyllwerten.

In Gruppe B befinden sich nur die 3 Proben, welche in der Cluster-Analyse nach dem single linkage-Verfahren als Ausreißer markiert werden, ihr Aminosäuregehalt ist niedrig, Kalk- und Opalgehalt variabel. Diese Proben lösen sich nur geringfügig im Überstand.

Gruppe C enthält die Proben der A-Verankerung aus dem Spätsommer 92, welche nach den Überlegungen aus Kapitel V.2.1.1 durch Zooplankton dominiert sind. Sie haben hohen Aminosäuren- und Kalkgehalt, niedrigen Opalgehalt und nur wenig Chlorophyll. Der Überstandsanteil an Aminosäuren variiert stark, was zum Teil durch den Wechsel des Konservierungsmittels in diesen Proben bedingt ist. (In Verankerung A waren die Flaschen 14, 16 und 18 mit Formol vergiftet; in diesen Proben ist die Überstandskonzentration an Aminosäuren sehr gering, vgl. Abb. 4.)

Gruppe D erfaßt die ersten 9 Proben der Verankerung B und damit einen relativ langen Sammelzeitraum von Sommer 92 bis in den Januar 93 hinein. Diese Proben sind durch kontinuierlich steigenden Kalk- bzw. fallenden Opalgehalt gekennzeichnet, der Aminosäuregehalt nimmt langsam zu, während der Chlorophyllgehalt abnimmt. Diese Partikel stellen den Übergang zwischen phytoplanktisch und zooplanktisch bestimmtem Material dar.

Gruppe E enthält im wesentlichen die mehr zooplanktisch dominierten Partikel aus der B-Verankerung mit hohen Aminosäuregehalten bei niedrigem Partikelfluß im Winter und Frühjahr 1993.

Interessant ist das Lösungsverhalten der Gruppe C -Partikel, deren saure, polare und apolare Aminosäuren sich bevorzugt im Überstand lösen. Diese Proben zeigen auch erhöhte Calcium-Überstandskonzentrationen. Somit läßt sich die Aminosäurenrücklösung dieser Proben interpretieren als durch erhöhte Auflösung von Kalkschalen verursachte Anreicherung strukturbildender Aminosäuren (vgl. auch Seite 8).

Die tiefergehende Interpretation der aus den Überstandsanreicherungen gebildeten Probengruppen wird erschwert durch die hohe Innergruppenvariabilität. Schon aus den in Abb. 44 gezeigten Standardabweichungen läßt sich entnehmen, daß durch die Mittelwertbildung für eine betrachtete Gruppe größere Variationen zwischen den einzelnen Proben verdeckt werden. Die Prüfung der Probencluster durch Bildung der F-Werte für die einzelnen Variablen ergibt vollständige Homogenität nur für Gruppe A und D, Gruppe C zeigt für die Gesamtsumme und die basischen Ami-

daß die Cluster-Analyse trotz der stark unterschiedlichen Überstands-anreicherungen individueller Aminosäuren-Gruppen zeitlich zusammenhängender Proben liefert.

Auf die systematische Untersuchung der Überstands-anreicherungen in größeren Tiefen bzw. anderen Stationen (L1, L3) soll hier verzichtet werden. Neue Erkenntnisse sind hieraus nur im Zusammenhang mit genaueren biologisch-taxonomischen Untersuchungen des Fallenmaterials zu erwarten.

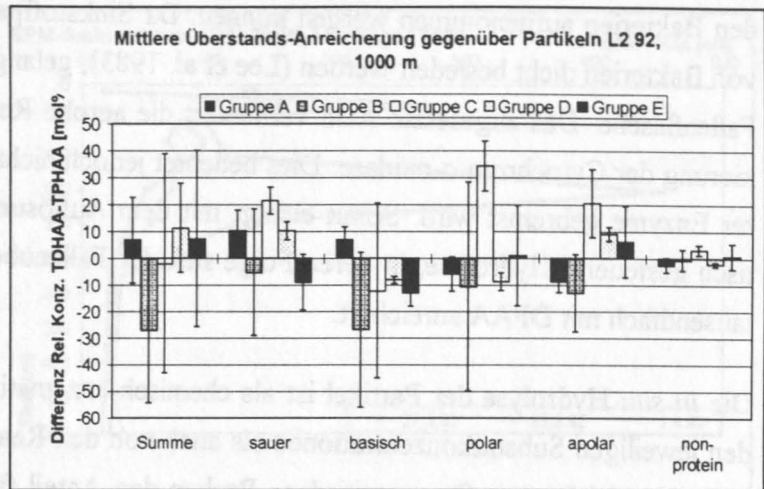


Abb. 44: Aminosäurenanreicherung im Überstand für 5 Probengruppen der Station L2 92 B, berechnet als Differenz der relativen Konzentrationen (mol%) von Überstand und Partikeln. Die Fehlerbalken stellen die Standardabweichung innerhalb der Gruppen dar. Für die Summe der Aminosäuren berechnet sich die Anreicherung als überstandsgelöster Anteil - 50 % (bei Gleichverteilung).

Der überwiegende Teil (60-80%) der im Überstand gelösten Aminosäuren ist frei gelöst, d.h. sie sind direkt derivatisierbar und liegen nicht in Form von Peptiden bzw. Proteinen vor. Dies steht im Gegensatz zu den Verhältnissen im offenen Meerwasser, wo die Konzentration frei gelöster Aminosäuren meist nur einen geringen Teil der Gesamtmenge gelöster Aminosäuren ausmacht (z.B. 10-20 % - Lee und Bada 1977, 10-50 % - Mintrop 1990). In lebenden Zellen dienen Aminosäuren zum Aufbau von Proteinen (Jungermann und Möhler 1984); höhere Konzentrationen frei gelöster Aminosäuren in lebenden Zellen sind daher nicht zu erwarten. Flynn et al. (1994) bestimmten die Konzentrationen frei gelöster intrazellulärer Aminosäuren in Dinoflagellaten; sie liegt im nanomolaren Bereich, also wesentlich unterhalb der gemessenen Überstandskonzentrationen.

Somit muß mit dem Rücklösungsprozeß der Partikel in der Fallenflasche eine Hydrolyse unter *in situ* Bedingungen verbunden sein, die zu den erhöhten DFAA-Konzentrationen führt. Die Realisierung einer solchen Hydrolyse, welche im Labor unter extremen Bedingungen (6N HCl, 150°C) durchgeführt wird, ist wahrscheinlich nur möglich durch die Aktivität bakterieller Exoenzyme. Diese Enzyme werden von Bakterien ausgeschieden, um partikuläre organische Substanz aufzulösen (Azam und Smith 1991). Dabei werden Aminosäuren freigesetzt, die als DFAA gelöst von den Bakterien aufgenommen werden können. Da Sinkstoffpartikel auf ihrem Weg in die Tiefsee von Bakterien dicht besiedelt werden (Lee et al. 1983), gelangen mit ihnen auch Exoenzyme in die Fallenflasche. Das zugesetzte Azid verhindert die aerobe Respiration der Bakterien durch Blockierung der Cytochrom-c-oxidase. Dies bedeutet jedoch nicht, daß auch die Aktivität exozellulärer Enzyme gebremst wird. Somit erfolgt mit dem Auflösungsprozeß der Partikel eine enzyma-

den Bakterien aufgenommen werden können. Da Sinkstoffpartikel auf ihrem Weg in die Tiefsee von Bakterien dicht besiedelt werden (Lee et al. 1983), gelangen mit ihnen auch Exoenzyme in die Fallenflasche. Das zugesetzte Azid verhindert die aerobe Respiration der Bakterien durch Blockierung der Cytochrom-c-oxidase. Dies bedeutet jedoch nicht, daß auch die Aktivität exozellulärer Enzyme gebremst wird. Somit erfolgt mit dem Auflösungsprozeß der Partikel eine enzymatisch gesteuerte Hydrolyse, in deren Folge sich der Fallenüberstand gegenüber Meerwasser etwa tausendfach mit DFAA anreichert.

Die *in situ* Hydrolyse der Partikel ist als chemisch-enzymatische Reaktion abhängig sowohl von den jeweiligen Substanzkonzentrationen als auch von den Reaktionsbedingungen in der Probenflasche. Vergleicht man für verschiedene Proben den Anteil frei gelöster Aminosäuren an der gesamten im Überstand gelösten Menge, so erweist sich dieser als sehr variabel; einige Aminosäuren werden teilweise gar nicht, teilweise zu 100 % frei gelöst (z.B. ala, ile). Die Variation des frei gelösten Anteils der Aminosäuren erscheint als relativ unsystematisch und konnte bisher mit keinen Probeneigenschaften in Zusammenhang gebracht werden. Als einzige Beziehung in dieser Richtung wurde eine positive Korrelation des frei gelösten Anteils von Glycin mit dem pH-Wert der Überstandslösung gefunden.

V.2.2 Swimmer-Aminosäuren

Die Rest-Aminosäuregehalte der gepickten swimmer sind ebenso wie ihre Aminosäurezusammensetzung sehr variabel. So enthalten z.B. die aus Falle 42 (L2 92 A, 1000 m) gepickten Copepoden 0,1-0,5 $\mu\text{mol/mg}$, die Amphipoden enthalten 0,1-1,6 $\mu\text{mol/mg}$ Aminosäuren. Damit liegen die bestimmten Restgehalte nach Rücklösung zwischen 3 % und 90 % des ursprünglichen Zooplanktongehalts (1,8-3 $\mu\text{mol/mg}$ nach Cowie und Hedges 1992b).

Eine saisonale Abhängigkeit dieser Variabilität konnte nicht festgestellt werden, die Stückzahlen sind hierfür auch zu klein. Eine Änderung des intrazellulären Aminosäuregehalts lebender Planktonzellen in Abhängigkeit von ihren Lebenssituationen ist von Flynn et al. (1994) beobachtet worden.

V.2.3 Wasser: SPM-Aminosäuren

Da bisher SPM-Aminosäuredaten nur aus einer Jahreszeit (März/April 1992) vorliegen, können über saisonale Variabilitäten, so vorhanden, keine Aussagen gemacht werden. Gleichwohl lohnt sich ein Blick auf die erhobenen Daten, zeigen sie doch eine bemerkenswerte kurzfristige Variabilität der SPM-Aminosäurenkonzentration in den oberen ca. 300 m der Wassersäule.

In Abb. 45 sind drei SPM-Aminosäurenprofile für das Seegebiet 47°N-20°W dargestellt, die innerhalb von 5 Tagen aufgenommen wurden. Die Profile sind insofern bemerkenswert, als sie un-

Vergleicht man das SPM-Aminosäurenprofil vor Beginn des Sturms (27.3.92) mit dem ersten, direkt nach dem Abflauen aufgenommenen Profil (31.3.92, Abb. 45), so wird eine deutliche Erhöhung der SPM-Aminosäurenkonzentration zwischen 100 und 250 m (Maximum 150m) augenfällig. Die Erhöhung der SPM-Aminosäurenkonzentration im Verlauf des Sturmes wird vermutlich zum Teil verursacht

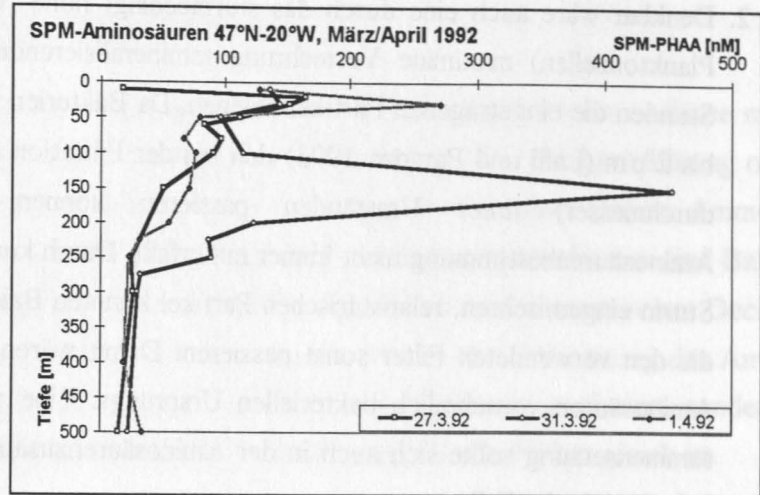


Abb. 45: SPM-Aminosäuregehalt im Seegebiet der Station L2, aufgenommen kurz vor und kurz nach einem heftigen Sturmereignis Ende März 1992

durch die Einmischung planktonischen Materials aus der Oberfläche, welche sich auch in einer erhöhten Chlorophyll a-Konzentration in dieser Tiefe äußert (Koeve und Zeitzschel in Pfannkuche et al. 1993).

Da die SPM-Aminosäurenkonzentrationen im Oberflächenwasser vor dem Beginn des Sturmes viel niedriger waren (ca. 175 nM in 20 m), ist die in 150 m extrem hohe SPM-Aminosäurenkonzentration von über 400 nM allein durch Einmischung planktischen Materials aus der Oberfläche nur zu erklären unter Annahme einer lokalen Anreicherung des SPM in diesem Tiefenbereich durch turbulente Vermischung von Wasserkörpern unterschiedlichen Salzgehalts, wie es z.B. im Weser-Ästuar beobachtet wurde (Wellershaus 1981).

Zieht man in Betracht, daß die SPM-Aminosäurenkonzentration nur einen Tag später (1.4.92, Abb. 45) bereits wieder annähernd das Profil vor dem Sturm zeigt, ergeben sich zwei weitere mögliche Erklärungen:

1. Die Probennahme am 1.4.92 könnte in einem anderen Wasserkörper erfolgt sein, da sich dieses Seegebiet (47°N-20°W) durch hohe mesoskalige Variabilität im Oberflächenbereich auszeichnet (Robinson et al. 1993). Anhaltspunkte hierfür lassen sich aus den Salzgehaltsprofilen gewinnen, welche am 31.3. vollständige Durchmischung mit einem Salzgehalt von 35,42 bis in 250 m Tiefe anzeigen, während am 1.4. der Salzgehalt in den ersten 200 m linear von 35,35 bis 35,42 ansteigt.
2. Denkbar wäre auch eine durch das sturmbedingt hohe Nahrungsangebot (Einmischung von Planktonzellen) maximale Vermehrung remineralisierender Bakterien, die innerhalb einiger Stunden die eingetragenen Partikel belegen. Da Bakterien mit typischen Größen zwischen 0,2

2. Denkbar wäre auch eine durch das sturmbedingt hohe Nahrungsangebot (Einmischung von Planktonzellen) maximale Vermehrung remineralisierender Bakterien, die innerhalb einiger Stunden die eingetragenen Partikel belegen. Da Bakterien mit typischen Größen zwischen 0,2 bis 2 μm (Lalli und Parsons 1993) den bei der Filtration verwendeten Filter (0,4 μm Porendurchmesser) unter Umständen passieren können, werden sie bei der SPM-Aminosäurenbestimmung nicht immer mit erfaßt. Durch kurzfristige Besiedelung der durch den Sturm eingemischten, relativ frischen Partikel könnten Bakterien zurückgehalten worden sein, die den verwendeten Filter sonst passieren. Damit wären die am 31.3.92 bestimmten SPM-Aminosäuren vornehmlich bakteriellen Ursprungs. Eine derartige Änderung der Partikelzusammensetzung sollte sich auch in der Aminosäurezusammensetzung widerspiegeln; dies ist jedoch nicht der Fall.

Die Aminosäurezusammensetzung der SPM-Partikel erweist sich als bemerkenswert konstant, die mittlere Standardabweichung der einzelnen Aminosäurenkonzentrationen über alle Profile beträgt 0,95 mol% und ist damit nur knapp doppelt so hoch wie in den Sediment-Aminosäuregehalten. Auch die beobachtete große Variabilität des SPM-Aminosäuregehalts (Sturm-Profile) wirken sich auf die Zusammensetzung nicht aus (Abb. 46).

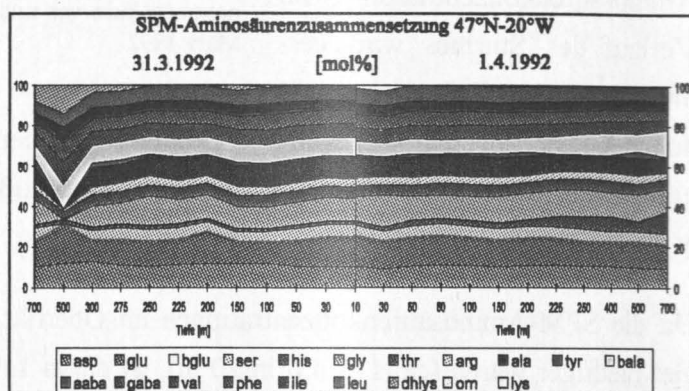


Abb. 46: Die relative Aminosäurezusammensetzung der SPM-Partikel im Seegebiet der Station L2, vor und nach einem heftigen Sturm bis 12 Bft.

Eine saisonale Veränderung der Aminosäurezusammensetzung, ähnlich wie sie für sinkende Partikel gefunden wurde (Kapitel V.2.1.1), kann für das SPM nicht grundsätzlich ausgeschlossen werden, da hier nur SPM-Proben aus dem Frühjahr 1992 aufgearbeitet und analysiert wurden. Dies soll im Rahmen zukünftiger Aktivitäten weiter untersucht werden.

V.2.4 Aminosäuren im Sediment

Für die Auflösung saisonaler Variabilität der Aminosäuregehalte im Sediment sind im Rahmen dieser Arbeit zu wenig Proben genommen worden. Die untersuchten Sedimentkerne stammen aus verschiedenen Klimaregionen des Nordatlantiks und wurden in unterschiedlichen Jahreszeiten gewonnen (Tabelle 10), zeigen jedoch nur geringe Unterschiede in Aminosäuregehalt und -zusammensetzung. Die saisonale Variabilität der Sedimentaminosäuregehalte ist daher als nur gering anzusehen. Nach Mintrop und Duinker (1994) zeigen sich saisonale Änderungen vorwiegend im Porenwasser, welches jedoch nur einen geringen Beitrag zum Gesamtgehalt liefert.

V.3 Veränderungen mit der Tiefe, Remineralisierung

Die folgende Diskussion behandelt die Veränderungen der Aminosäuregehalte bzw. -flüsse mit der Tiefe und somit im wesentlichen den Prozeß der Remineralisierung, d.h. der Rückführung organischer Verbindungen in den Nährstoffkreislauf durch Bildung von Nährsalzen (Nitrat, Ammonium, Phosphat, Silikat). Die für diesen Prozeß in erster Linie wichtigen Lebensformen sind Bakterien, die über den sog. "microbial loop" die regenerierte Produktion in der ozeanischen Deckschicht ermöglichen (Azam und Smith 1991, Lalli und Parsons 1993). Die Betrachtung des Aminosäurenabbaus mit der Tiefe erfolgt dabei nicht, wie bisher, nach Probenart gegliedert, sondern anhand von prinzipiellen Fragen, da der zugrunde liegende Vorgang für alle Proben gleich ist.

V.3.1 Wieviel der organischen Substanz wird remineralisiert?

Für die Berechnung des prozentualen Vertikalfluß-Anteils, der nicht im Sediment eingelagert, sondern remineralisiert und der Wassersäule in Form von Nährstoffen zugeführt wird, muß man wissen, wieviel letztlich im Sediment verbleibt.

Colley et al. (1995) bestimmten die langjährig gemittelte Partikel-Sedimentationsrate im BIOTRANS-Gebiet (47°N-20°W) mittels ¹⁴C-Messungen aus einer Kastengreifer-Probe zu 1,22 mg/m²d. Die Aminosäuren-Akkumulationsrate ("burial rate") ergibt sich aus der Multiplikation zwischen Aminosäuregehalt des Oberflächensedimentes und der Partikelsedimentationsrate (Hedges et al. 1988b), also für 47°N-20°W:

$$\text{burial rate} = 6 \mu\text{mol/g} \cdot 1,22 \text{ mg/m}^2\text{d} = 7,32 \text{ nmol/m}^2\text{d}$$

Diese Akkumulationsrate wird für jede einzelne Aminosäure entsprechend ihrem Sedimentgehalt bestimmt. Nach Hedges et al. (1988b) bzw. Cowie und Hedges (1992b) läßt sich aus dem Verhältnis des mittleren Jahresflusses einer betrachteten Tiefe und der Sediment-Akkumulationsrate die Reaktivität der einzelnen Aminosäure berechnen, welche ein Maß für die Remineralisierungstendenz der Aminosäure darstellt. Für L2 ergibt sich demnach im Mittel in 1000 m Tiefe:

$$R = \frac{\text{Jahresfluß}}{\text{burial rate}} = \frac{5,06 \text{ mmol} / \text{m}^2\text{yr}}{2,67 \mu\text{mol} / \text{m}^2\text{yr}} = 1894$$

Die bestimmten Reaktivitäten liegen meist zwischen 1000 und 10.000, für Valin und Isoleucin noch um zwei Größenordnungen darüber wegen des geringen Sedimentgehalts dieser Aminosäuren. Sieht man L2 als stellvertretend für den offenen Ozean an, zeigen damit die Aminosäuren im offenen Ozean eine weitaus höhere Reaktivität als in Küstennähe, wo sie um ca. 1-2 Größenordnungen niedriger liegen (Cowie 1990, Cowie u. Hedges 1992b).

Hierin spiegelt sich die große Bedeutung der Küstengebiete für den globalen Kohlenstoffkreislauf wider (Berger et al. 1989, Wefer und Fischer 1993). Nach Abschätzungen von Walsh (1991) tragen die Kontinentalränder aufgrund höherer Produktion und Sedimentation trotz der erheblich kleineren Fläche etwa gleich viel zur globalen Kohlenstoffsedimentation bei wie der offene Ozean.

Der Remineralisierungsanteil, das ist der Prozentsatz des Aminosäure-Vertikalflusses, der in der Wassersäule rezykliert, berechnet sich schließlich für die Station L2 nach:

$$\% \text{Abbau} = 100 \cdot (1 - 1/R) = 99,95 \%$$

Damit werden also von dem in 1000 m Tiefe jährlich anfallenden Aminosäurenfluß im Mittel nur 0,5 % im Sediment eingelagert. Dieser geringe Anteil wird im Laufe der Jahrtausende durch Abbau im Sediment weiter verringert, in 17 cm Sediment-Tiefe beträgt der Aminosäuregehalt nur noch ca. 1/4 des Oberflächenwertes (Abb. 26).

Der prozentuale Remineralisierungsanteil der einzelnen Aminosäuren sinkender Partikel schwankt zwischen 99,8 und 100 % (Abb. 47). Ähnliches gilt für das SPM, dessen minimale Aminosäurenkonzentration von 10 nmol/dm³ (ca. 2-10 % der Oberflächenkonz.) schon in 500-1000 m Tiefe erreicht wird (Abb. 25). Für die BIOTRANS-Region kann man demnach von einem nahezu geschlossenen Aminosäuren-Stoffkreislauf innerhalb der Wassersäule ausgehen.

V.3.2 Wie schnell werden Aminosäuren remineralisiert?

Die Beantwortung dieser Frage beruht auf der in Kapitel IV.2.2 abgeleiteten exponentiellen Beziehung zwischen Aminosäuregehalt und Tiefe und erfolgt am einfachsten durch Umrechnung der in Tabelle 11 angegebenen Halbwertsstrecken in Halbwertszeiten. Dafür muß nur für die Sinkgeschwindigkeit der betrachteten Partikel eine sinnvolle Annahme gemacht werden. Als mittlere Werte sollen einmal 100 m/d für Sinkstoffe und 0,1 bis 10 m/d für SPM angenommen werden, was nach Clegg und Whitefield (1990) einem Partikeldurchmesser von etwa 1-35 µm entspricht. Für Sediment wird die Sinkgeschwindigkeit durch die Sedimentationsrate von 3,5 cm/kyr (Thomson et al. 1993) ersetzt. Mit den Halbwertsstrecken aus Tabelle 11 ergeben sich die in Tabelle 17 dargestellten Halbwertszeiten.

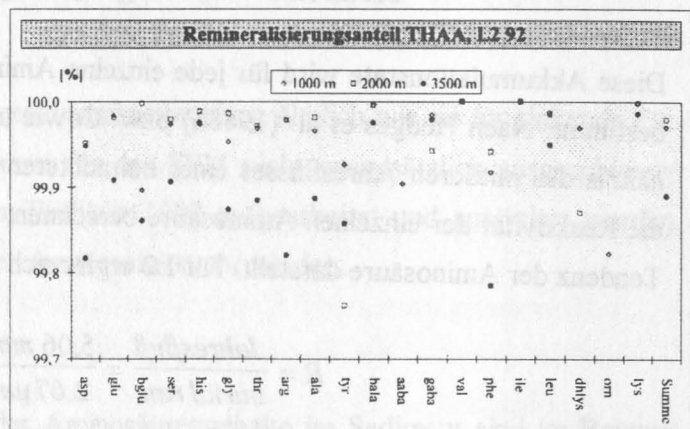


Abb. 47: Anteil remineralisierter individueller Aminosäuren auf Station L2 92, in Prozent des Flusses in 1000, 2000 und 3500 m

Tabelle 17: Halbwertszeiten ($t_{1/2}$) der Aminosäuren-Remineralisierung mariner Partikel

Partikelart	Sinkstoffe	SPM	Sediment
$t_{1/2}$	6,9 d	7,8-780 d	1700 yr

Demnach zeigen Sinkstoffe die mit Abstand größte Remineralisierungsrate; sie werden innerhalb weniger Tage abgebaut. Die deutlich langsamere Remineralisierung der kleineren SPM-Partikel und ihre vergleichsweise konstante Aminosäurezusammensetzung (vgl. Abb. 46) deuten auf ein durchschnittlich höheres Alter des SPM gegenüber den Sinkstoffen hin, so daß ihre Remineralisierung relativ zu den frischeren Sinkstoffpartikeln nur noch gebremst verläuft. Der Abbau der SPM-Aminosäuren ist demnach bereits weiter fortgeschritten. Daher sollte auch der SPM-Aminosäuregehalt deutlich unter dem Gehalt sinkender Partikel liegen. In Kapitel IV.2.2 wurde der Aminosäuregehalt suspendierter Partikel jedoch zu etwa gleicher Größe wie der Gehalt von Sinkstoffpartikeln abgeschätzt, was zu diesen Überlegungen im Widerspruch steht.

Im Rahmen zukünftiger Aktivitäten sollte die Filtration größerer Wassermengen mit Hilfe von *in situ* Pumpsystemen (Petrick et al. im Druck) eine genauere Bestimmung der SPM-Konzentration durch Wiegen der Filter gewährleisten und somit die direkte Bestimmung des Aminosäuregehalts suspendierter Partikel ermöglichen.

Die hier entwickelte "Altersstruktur" mariner Partikel deutet darauf hin, daß durch biologische Produktion in der Oberfläche zunächst große Partikel gebildet werden, z.B. durch Aggregation lebender Phytoplanktonzellen über Mucopolysaccharid-Exodate (Azam und Smith 1991) oder durch Mesozooplankton in Form von "faecal pellets" (Lenz et al. 1993). Diese großen, frischen Partikel mit relativ hohen Sinkgeschwindigkeiten werden auf ihrem Weg durch die Wassersäule durch Zooplankton ("sloppy feeding", Passow und Peinert 1993, Poulet et al. 1991) und Bakterien zerkleinert, teilweise remineralisiert (Lampitt 1992, Li et al. 1993) und so in Suspension gehalten. Da es sich bei dem SPM somit um schon teilabgebautes Material handelt, dauert die weitere Remineralisierung länger, es wird in in zunehmendem Maße schwerer abbaubares makromolekulares organisches Material (MOM) freigelegt. Der überwiegende Teil der sinkenden Partikel wird noch in der oberen Wassersäule remineralisiert. Daher ist die SPM-Konzentration in Oberflächennähe höher als im Tiefenwasser.

Diesen Beobachtungen entsprechend fanden z.B. Liebezeit und v.Bodungen (1987) durch Mikroskopie von Fallenmaterial aus verschiedenen Tiefen einer Verankerung in Antarktischen Gewässern in 300 m Tiefe vorwiegend großen, intakten Krill-Fäces und flokkulenten Diatomeendetritus, dessen Anteil am Partikelfluß mit zunehmender Tiefe immer weiter abnahm zugunsten von kleineren, nicht-flokkulenten Partikeln.

Nach den hier diskutierten Ergebnissen werden größere, schnell sinkende Partikel vorwiegend

durch die mit biologischer Produktion verbundenen Aggregationsprozesse gebildet, ihr Ursprung liegt also in der Oberfläche. Dies steht der Vorstellung von Honjo und Manganini (1993) entgegen, die eine Aggregation kleiner Coccolithophoriden-Partikel unterhalb 1000 m Tiefe postulierten, um den in größeren Tiefen steigenden Partikelfluß zu erklären.

V.3.3 Wie ändert sich die Zusammensetzung durch Remineralisierung?

Durch Remineralisierung nimmt in erster Linie der Aminosäuregehalt stark ab (Abb. 22 und Abb. 25), die Zusammensetzung wird dabei jedoch nur wenig verändert. Dies ist auch in der Literatur immer wieder beschrieben worden (z.B. Müller et al. 1986, Liebezeit und Bölter 1986, Montani und Okaichi 1985, Lee et al. 1983, Haake et al. 1992). Der Abbau von Aminosäuren in marinen Partikeln erfolgt demnach weitgehend unspezifisch, d.h. alle vorhandenen Aminosäuren werden gleichmäßig verbraucht, und die relativen Verhältnisse bleiben erhalten. Dies ist besonders ausgeprägt für SPM- und Sedimentpartikel, deren Zusammensetzung nahezu konstant bleibt (Stabw. 0,5 bzw. 0,95 %) bei gleichzeitiger exponentieller Abnahme des Aminosäuregehalts mit der Tiefe (Abb. 27 sowie Abb. 46).

Interessant ist in diesem Zusammenhang, daß sich die Aminosäurezusammensetzung der SPM-Partikel signifikant unterscheidet von der Aminosäurezusammensetzung des Sediments (Kapitel IV.4.1). Da die Remineralisierung der SPM-Partikel im wesentlichen in der oberen Wassersäule stattfindet (Halbwertsstrecke 78 m, Tabelle 11), erfolgt diese unter völlig anderen physikalischen Bedingungen (Druck, Temp.) und zum Teil durch eine andere Mikrofauna (Lalli und Parsons 1993) als der Aminosäureabbau im Sediment. Dies hat zur Folge, daß für eine individuelle Partikelsorte die Remineralisierung der Aminosäuren zwar weitgehend unspezifisch fortschreitet, der zurückbleibende Rest in seiner Aminosäurezusammensetzung aber spezifisch ist für die Bedingungen, unter denen die Remineralisierung erfolgte.

SPM und Sediment markieren nach dieser Vorstellung zwei verschiedene Endzustände der Aminosäurezusammensetzung, die, ausgehend von den Sinkstoffen, auf unterschiedlichen Remineralisierungswegen erreicht werden. Die Remineralisierung der Sinkstoffe erfolgt demnach nicht gänzlich unspezifisch, sondern ist mit einer geringen Änderung der

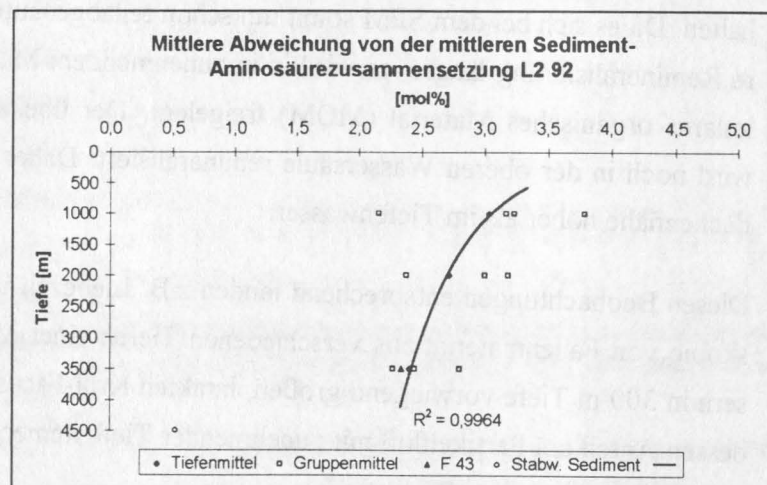


Abb. 48: Abweichung der Aminosäurezusammensetzung der Sinkstoffe von der Aminosäurezusammensetzung des Sediments im Trend mit der Tiefe in den Verankerungen L2 92

Aminosäurezusammensetzung verbunden. Diese Änderung ist in Abb. 48 und Abb. 49 dargestellt, in denen die mittlere Abweichung der Sinkstoff-Aminosäurezusammensetzung von der mittleren Zusammensetzung der Endzustände SPM bzw. Sediment (vgl. Abb. 28) gegen die Tiefe aufgetragen ist.

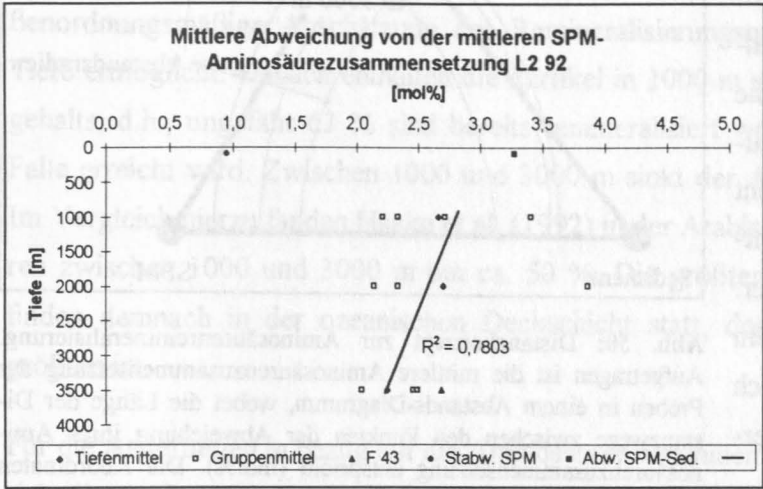


Abb. 49: Abweichung der Aminosäurezusammensetzung der Sinkstoffe von der mittleren Aminosäurezusammensetzung des SPM im Trend mit der Tiefe der Verankerungen L2 92

Darin wird erstens deutlich, daß die Variabilität der Aminosäurezusammensetzung mit zunehmender Tiefe, d.h. zunehmender Remineralisierung, immer geringer wird, was anhand der Gruppenmittel-Abweichungen zu erkennen ist, die sich mit der Tiefe immer weniger voneinander unterscheiden. Die Nivellierung saisonal bedingter Unterschiede in der Aminosäurezusammensetzung durch Remineralisierung findet auch im

Aminosäuregehalt der Partikel statt, wodurch sich saisonale Effekte wie z.B. die Korrelation mit Kalk/Opal mit zunehmender Tiefe immer schlechter nachweisen lassen (Kapitel IV.1.5).

Zweitens wird deutlich, daß sich die Sinkstoff-Aminosäuren in ihrer Zusammensetzung mit zunehmender Tiefe der Zusammensetzung der Endzustände SPM und Sediment annähern. Für das Sediment ist dies ohne weiteres plausibel, da die einzige Quelle für die Sedimentpartikel eben die Sinkstoffe sind und die Aminosäurezusammensetzung der Sedimentpartikel letztlich aus der Sinkstoff-Aminosäurezusammensetzung hervorgehen muß (Bearman 1989).

Die Annäherung der Sinkstoff-Aminosäurezusammensetzung an die Zusammensetzung des SPM sollte vornehmlich über den zweiten Remineralisierungsweg, d.h. hauptsächlich in der oberen Wassersäule stattfinden und nicht, wie aus Abb. 49 zu entnehmen ist, mit zunehmender Tiefe.

Dieser scheinbare Widerspruch läßt sich mit dem in Abb. 50 veranschaulichten *Distanzkonzept der Aminosäurenremineralisierung* auflösen. Darin werden die berechneten mittleren Abweichungen der Aminosäurezusammensetzungen der betrachteten Partikel in Form von Distanzen (geometrischen Strecken) graphisch aufgetragen: Beginnend mit den "Endzuständen" SPM und Sediment liegen diese als Endpunkte auf einer Strecke, deren Länge proportional der mittleren Abweichung ihrer Aminosäurezusammensetzung (3,27 mol%) ist. Die Position der Sinkstoffpartikel der verschiedenen Tiefen relativ zu den Endpunkten SPM und Sediment ergibt sich aus den Schnittpunkten von um die Endpunkte gelegten Abstands-Kreisen, deren Radius den mittleren

Abweichungen in der Aminosäurezusammensetzung entspricht. Für die Sinkstoffpartikel in 1000 m ergibt sich eine Dreiecksposition, in der die Sinkstoffe sich näher am SPM befinden als am Sediment. Mit dem Absinken in größere Tiefen nähern sich die Sinkstoffpartikel in ihrer Aminosäurezusammensetzung dem Sediment an, d.h. die Distanz zum Sediment-Endpunkt in Abb. 50 wird kleiner. Erfolgt die Annäherung auf direktem Wege, so wird dabei zunächst auch der Abstand zum SPM-Endpunkt verringert.

Die Annäherung auf direktem Wege kann auch interpretiert werden als eine

Überlagerung der zwei Remineralisierungsprozesse, den in Richtung Sediment (wobei der Abstand zum SPM konstant bleibt) und den in Richtung SPM (entlang des Abstandskreises zum Sediment). In der Wassersäule finden beide Prozesse statt, und somit nähert sich die Aminosäurezusammensetzung sinkender Partikel sowohl der SPM- als auch der Sediment-Aminosäurezusammensetzung.

Diese Änderung der Aminosäurezusammensetzung der Sinkstoffe durch Remineralisierung mit der Tiefe ist, wie gesagt, nur gering (Müller et al. 1986, Lee und Cronin 1984, Cowie 1990, Haake et al. 1992). Aus Abb. 50 geht hervor, daß die Abstandsänderung zwischen Sinkstoffen und Sediment bzw SPM nur einen kleinen Teil des gesamten Abstandes ausmacht. Für eine weitergehende Untersuchung der Remineralisierungsprozesse sinkender Partikel und für die Überprüfung des dargestellten Distanzkonzeptes ist es wichtig, die Übergänge zwischen Sinkstoffen und den Endpunkten SPM und Sediment zu finden. Dies sollte Gegenstand zukünftiger Forschung sein.

V.3.4 Wo findet der größte Abbau statt?

Die größten Stoffumsätze finden allgemein in der ozeanischen Deckschicht statt, womit teilweise die euphotische Zone gemeint ist, teilweise die winterlich durchmischte Schicht bezeichnet wird (Bearman 1989). In jedem Fall liegt das Maximum des Stoffumsatzes oberhalb von 1000 m, dem obersten hier betrachteten Fallenniveau. In besonderem Maße gilt dies für Aminosäuren, die als

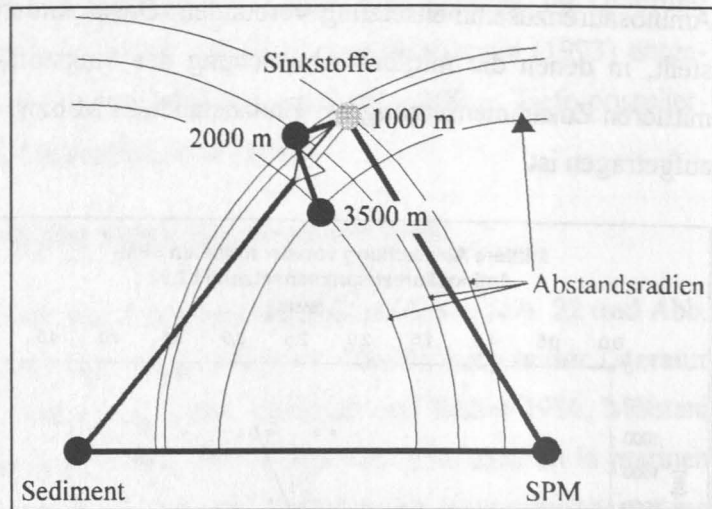


Abb. 50: Distanzkonzept zur Aminosäurenremineralisierung. Aufgetragen ist die mittlere Aminosäurezusammensetzung der Proben in einem Abstands-Diagramm, wobei die Länge der Distanzwege zwischen den Punkten der Abweichung ihrer Aminosäurezusammensetzung entspricht (mol%). Die Koordinaten der Sinkstoffe ergeben sich als Schnittpunkte der Abstandskreise um Sediment und SPM. Mit zunehmender Remineralisierung bewegen sich die Sinkstoffe auf der Distanzlinie zum Sediment (Pfeilrichtung) und nähern sich dabei zunächst auch dem SPM an.

labiler Bestandteil des organischen Kohlenstoffs besonders leicht aufgenommen, verwertet und remineralisiert werden (Lee und Cronin 1982).

Die aus den Fallen aller drei JGOFS-Stationen (L1-L3) gemittelten Aminosäuregehalte der verschiedenen Tiefen führen zu der in Abb. 32 dargestellten Exponentialbeziehung, welche eine Größenordnungsmäßige Abschätzung des Remineralisierungsgrades sinkender Partikel in 1000 m Tiefe ermöglicht. Danach enthalten die Partikel in 1000 m nur noch ca. 37 % ihres Oberflächengehalts, d.h., ungefähr 63 % sind bereits remineralisiert worden, bevor die erste (JGOFS-CH)-Falle erreicht wird. Zwischen 1000 und 3000 m sinkt der Aminosäuregehalt um weitere 85 %. Im Vergleich hierzu fanden Haake et al. (1992) in der Arabischen See einen Abbau der Aminosäuren zwischen 1000 und 3000 m um ca. 50 %. Die größten Änderungen im Aminosäuregehalt finden demnach in der ozeanischen Deckschicht statt, dort, wo die biologische Aktivität am größten ist.

Für die Änderungen in bezug auf die Aminosäurezusammensetzung stimmt dies nur zum Teil. Da sich die Aminosäurezusammensetzung der sinkenden Partikel während des Absinkens nur geringfügig verändert, die Partikel im Sediment aber eine andere Zusammensetzung besitzen, muß die entscheidende Umwandlung von Sinkstoff- in Sediment-Partikel an der Sediment-Wasser Grenzfläche durch die benthische Mikro- und Makrofauna stattfinden. Für die Untersuchung dieser Umwandlung müßte eine gezielte Probenahme frisch sedimentierten Materials, sogenanntem "fluff", erfolgen. Dieser fluff, der kurz nach intensiven Phytoplanktonblüten auf der Sedimentoberfläche zu finden ist (Bearman 1989, Pfannkuche 1993), sollte genau jene Partikel enthalten, die sich bezüglich ihrer Aminosäurezusammensetzung gerade auf dem Übergang zwischen Sinkstoff und Sediment befinden. Da der fluff durch das Tiefseebenthos innerhalb weniger Wochen weitgehend abgebaut wird (Pfannkuche 1993, Poremba 1994), ist die Beprobung desselben oft eine Glücksfrage. Die hier untersuchten Sedimentkerne zeigten an der Oberfläche keinen fluff.

Der für die Änderung der Aminosäurezusammensetzung in Richtung SPM entscheidende Ort muß ebenfalls die ozeanische Deckschicht sein, einfach deshalb, weil sich das SPM überwiegend dort bildet (Hier werden die höchsten SPM-Konzentrationen in der Wassersäule gefunden, z.B. Sherrell und Boyle 1992). Auch für diesen Prozeß müssen jedoch noch die Übergangspartikel gefunden werden. Sinnvoll in dieser Richtung wäre sicherlich eine größenfraktionierte Partikelfiltration, um die mit Änderung der Partikelgröße verbundene Änderung der Aminosäurezusammensetzung zu erfassen.

V.4 Regionaler Vergleich

Die drei beprobten Stationen L1-L3 liegen in unterschiedlichen Klimazonen des Ostatlantiks. Sie unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Wassertiefe, ihrer hydrographischen Variabilität durch den Einfluß verschiedener Meeresströmungen (Azorenstrom, Nordatlantikstrom, subarktischer

Strom), ihrer saisonalen Variabilität sowie hinsichtlich biologischer Produktion (vgl. Kapitel III.1.1 sowie Sathyendranath et al. 1995, Ducklow und Harris 1993).

In diesem Kapitel werden die Unterschiede im vertikalen Fluß, insbesondere hinsichtlich der Aminosäuresedimentation, diskutiert.

V.4.1 Vertikalflüsse und Gehalte

Für den regionalen Vergleich der Vertikalflüsse aus den Verankerungspositionen L1 bis L3 kann hier nur das 2000 m -Tiefenniveau betrachtet werden, da von Station L1 für die Falle in 1000 m wegen eines technischen Defekts keine Daten vorliegen. Tabelle 18 stellt einige der charakteristischen Merkmale wie die Jahresflüsse und mittleren Gehalte verschiedener Meßgrößen vergleichend nebeneinander.

Tabelle 18: Die Jahresverankerungen L1-L3 im Vergleich ausgewählter Meßgrößen der Jahre 92-93 für das 2000 m -Tiefenniveau (Abkürzungen siehe Textanfang)

2000 m		Mittlere Gehalte						Jahresflüsse			
Verank.	PON	POC	Kalk	THAA	S. Chl.	PHAA-C	PHAA-N	THAA	TPF	POC	PON
		$\mu\text{mol/mg}$			$\mu\text{g/mg}$	%POC	%PON	$\text{mmol/m}^2\text{yr}$		$\text{g/m}^2\text{yr}$	
L1 93	0,53	4,32	6,19	0,40	0,38	30,78	54,74	4,73	17,77	0,99	0,14
L2 92	2,05	10,39	6,01	0,68	0,29	18,73	34,60	7,01	13,96	1,29	0,28
L3 92	0,50	4,24	7,86	0,31	0,30	10,60	24,50	3,09	15,41	0,71	0,10

Ein Vergleich der verschiedenen Meßgrößen in ihren absoluten Werten zwischen den 3 Stationen ist insofern kritisch, als es sich bei Station L1 um einen späteren Sammelzeitraum (Sep. 93 - Sep. 94) handelt wie bei L2 und L3 (Juni 92 bis Mai 93) und die beobachteten Unterschiede sowohl durch regionale als auch durch interannuelle Variabilität hervorgerufen werden können. Die Abschätzung zwischenjähriger Schwankungen ist erst nach Auswertung mehrerer Jahresgänge möglich und kann hier nicht weiter diskutiert werden. Die erkennbaren regionalen Unterschiede sind aus diesem Grunde mit Vorsicht zu betrachten.

So zeigt die Station L1 die höchsten gemessenen Partikelflüsse (Tabelle 18), was aufgrund der regionalen Lage innerhalb eines oligotrophen Beckens nicht unbedingt zu erwarten war, wenngleich Partikelflüsse in dieser Größenordnung ($22 \text{ g/m}^2\text{d}$ in 2000 m, 1989-90 bei 34°N - 21°W) auch von Honjo und Manganini (1993) gefunden wurden. Dies spricht dafür, daß es sich bei L1 93 nicht um ein Ausnahmejahr handelt. Den höchsten Anteil an organischer Substanz findet man auf Station L2, was vornehmlich durch die Partikel der Gruppe III (vgl. Abb. 41) hervorgerufen wird, die extrem hohe Aminosäuregehalte sowie erhöhte POC-Gehalte zeigen. In diesen Proben wurden mehrere hauchdünne, pergamentartige und in Säure lösliche Scheiben (Schuppen?) gefunden.

Der mittlere Chlorophyllgehalt ist auf allen Positionen ähnlich. Der Jahresgesamtfluß an organischem Kohlen- bzw. Stickstoff (POC, PON) ist in 2000 m Tiefe auf L2 am größten und ähnlich dem während der NABE-Studie gefundenen Fluß bei 48°N - 21°W ($1,38$ bzw. $0,205 \text{ g/m}^2\text{yr}$, Honjo

und Manganini 1993). In dem Gebiet mit der höchsten jährlichen Primärproduktion (L3, subarktisches Gewässer) ist die in 2000 m gefangene Menge organischen Materials, gemessen als POC bzw. PON-Fluß, am kleinsten.

Diese Ergebnisse legen den Schluß nahe, daß der Export mariner Partikel aus der euphotischen Zone in größere Tiefen nicht in erster Linie von der Primärproduktion abhängt, sondern durch andere Größen gesteuert wird. In diesem Zusammenhang sei die Arbeit von Jochem und Zeitzschel (1993) zitiert, die während der Frühljahrsblüte 1989 (NABE -Studie) überwiegend durch kleine Zellen (Picoplankton) dominierte Phytoplanktongemeinschaften im Oberflächenwasser fanden. Diese kleinen Zellen waren für 40-98 % der Primärproduktion verantwortlich, während die Exportproduktion jedoch hauptsächlich durch große Partikel bestimmt wird (McCave 1975). Des weiteren spricht einiges dafür, daß ein Großteil der durch Primärproduktion erzeugten Biomasse praktisch zeitgleich durch Mikrozooplanktongrazing und bakteriellen Umsatz wieder abgebaut bzw. remineralisiert wird (Burkill et al. 1993, Weeks et al. 1993, Sieracki et al. 1993, Veldhuis et al. 1993, Verity et al 1993), so daß sich über längere Zeit ein "steady state"-Zustand mit hohen Umsatzraten einstellt (Lenz et al. 1993). Dies aber bedeutet, daß die für den Export entscheidenden großen Partikel über das große Zooplankton gebildet werden, nämlich in Form von "faecal pellets" bzw. Zooplankton-Detritus (Ducklow und Harris 1993). Aus diesen Überlegungen geht hervor, daß ein wesentlicher Faktor für die Exportproduktion die Zusammensetzung der Planktongemeinschaft ist (Passow und Peinert 1993); je mehr große Zellen vorliegen, desto mehr Partikelfluß ist zu erwarten.

Einen interessanten Vergleich liefern die Aminosäuregehalte, die, bezogen auf Partikelgewichte, für Station L2 92 deutlich höher als für die anderen beiden Stationen liegen (Gruppe III-Partikel, s.o.), hingegen - bezogen auf den organischen Kohlenstoff - einen klaren Nord-Süd Gradienten zeigen mit dem höchsten Aminosäurenanteil auf Station L1.

Im Vergleich der jahreszeitlichen Verläufe der Aminosäurenvertikalflüsse im 2000 m-Tiefenniveau der drei Stationen (Abb. 18) sind die für die jeweiligen Klimazonen charakteristischen Saisonalitätsmuster zu erkennen: Nur wenig Sedimentation findet statt im biologischen Winter (Nov/Dez) auf Station L1, gefolgt von erhöhter Sedimentation mit relativ geringen Schwankungen mit Beginn der Frühljahrsblüte (hier schon im Januar) bis zum Herbst. Demgegenüber ist Station L3 durch eine kurze, intensive Frühjahrssedimentation, gefolgt von mittleren Flüssen im Sommer und Herbst gekennzeichnet, während sich auf Station L2 mit wiederholten Ereignissen in Frühjahr, Sommer und Herbst ein sehr variables Sedimentationsgeschehen zeigt.

Als ebenso unterschiedlich wie die Vertikalflüsse zeigen sich die Aminosäuregehalte und ihre Beziehungen zu anderen Meßgrößen wie Kalk- und Opalgehalt:

Station L2 zeigt hier wieder die größte Variabilität mit Aminosäuregehalten zwischen 0,2 und 3

$\mu\text{mol/mg}$ und eine positive Beziehung zu Kalkgehalt bzw. Kalk/Opal-Verhältnis, welche durch einen Wechsel in der Planktonzusammensetzung erklärt werden kann (Kapitel V.2.1.1), der sich auch in unterschiedlichen Meßwerten für die gebildeten Probengruppen (Abb. 41) ausdrückt (z.B. S.Chl., POC-Geh., TPF, THAA-Geh.). Gesamtchlorophyll geht hier weitgehend parallel zum Opalgehalt, was auf die Dominanz von Diatomeen im Phytoplankton schließen läßt.

Auf Station L1 schwankt der Aminosäuregehalt zwischen 0,2 und 1,2 $\mu\text{mol/mg}$ und steht in einer negativen Beziehung zum Kalkgehalt. Dieses, der ähnliche Zeitverlauf von Kalkgehalt und Gesamtchlorophyll sowie der starke Alkenonfluß (D. Sanders, pers. Mitt.) deuten darauf hin, daß auf Station L1 das Phytoplankton vorwiegend aus Coccolithophoriden bestand (Kapitel V.2.1.1). Eine starke Coccolithophoridenblüte auf 33 °N erscheint nicht ungewöhnlich, wenn man bedenkt, daß die Mehrzahl der Coccolithophoridenarten an warme, subtropische Gewässer gebunden ist (McIntyre und Bé 1967). Andererseits ist die im Nordatlantik dominierende Art, *Emiliania huxleyi*, die etwa 50-80 % der Gesamtmenge ausmacht (McIntyre und Bé 1967), über den ganzen Nordatlantik verteilt und nicht an warme oder kalte Gewässer gebunden. So fanden Okada und McIntyre (1979) im westlichen Nordatlantik nur geringe Unterschiede in der mittleren jährlichen Verteilung von Coccolithophoriden im Oberflächenwasser, wogegen in 100 m Tiefe die Zellzahlen von Norden nach Süden zunahmten. Die Zahl der Coccolithophoridenzellen pro Liter Oberflächenwasser kann saisonal etwa um ein bis zwei Größenordnungen schwanken (Okada und McIntyre 1979). Somit erscheint die postulierte intensive Coccolithophoridenblüte auf Station L1 93 als nicht unwahrscheinlich. 1990 beobachteten Knappertsbusch und Brummer (1995) auf 47°N-20°W eine kurze Coccolithophoridenblüte Anfang Juni, die zu einer Erhöhung des Coccolithophoridenflusses um ebenfalls zwei Größenordnungen führte.

Die geringste Variabilität in Gehalt und Zusammensetzung zeigte die Station L3. Der Aminosäuregehalt lag für die meisten Proben unter 0,4 $\mu\text{mol/mg}$, der Maximalwert betrug 1,8 $\mu\text{mol/mg}$. Kalk- und Opalgehalt variierten nur gering bei parallelem zeitlichen Verlauf. Der Aminosäurenfluß verlief hier annähernd parallel zum Gesamtpartikelfluß, während auf den anderen Stationen darin zum Teil größere Unterschiede auftraten. Die Ergebnisse deuten in ihrer Gesamtheit auf eine über das Jahr hinweg weitgehend konstante Zusammensetzung der Planktongemeinschaft auf L3 hin.

Allen Stationen gemeinsam ist, daß die höchsten Aminosäuregehalte jeweils mit den niedrigsten Gesamtpartikelflüssen zusammenfallen, was durch vermehrten Zooplanktonanteil am geringen Partikelfluß während der Wintermonate erklärt werden kann.

V.4.2 Aminosäurezusammensetzung

Aufgrund ihrer ubiquitären Verteilung und der geringen Organismen-Spezifität sind große Unterschiede in der Aminosäurezusammensetzung zwischen den Partikeln der 3 beprobten Regionen nicht zu erwarten. Dennoch finden sich beim Vergleich der mittleren Zusammensetzung der für

jede Falle gebildeten Probengruppen die charakteristischen Unterschiede zwischen den Stationen wieder (Abb. 51).

Wie in den Gehalten, ist auch in der Zusammensetzung die Variabilität auf Station L2 am größten. Hier gibt es in 2000 m drei Gruppen mit signifikant unterschiedlicher Aminosäurezusammensetzung, die sich auch in anderen Meßgrößen unterscheiden. Dabei werden die Gruppe I-Partikel mit relativ niedrigem Anteil polarer Aminosäuren im Frühjahr gefangen, zeigen erhöhte Chl.a-Gehalte bei niedrigem Aminosäuregehalt und ein relativ kleines Kalk/Opal-Verhältnis. Sie sind daher wahrscheinlich vorwiegend auf Diatomeen zurückzuführen, was jedoch verwundert, da polare Aminosäuren (gly, ser, thr) in Diatomeenschalen eigentlich angereichert sein sollten (Heckey et al. 1973, Müller et al. 1986, Hubberten et al. 1995).

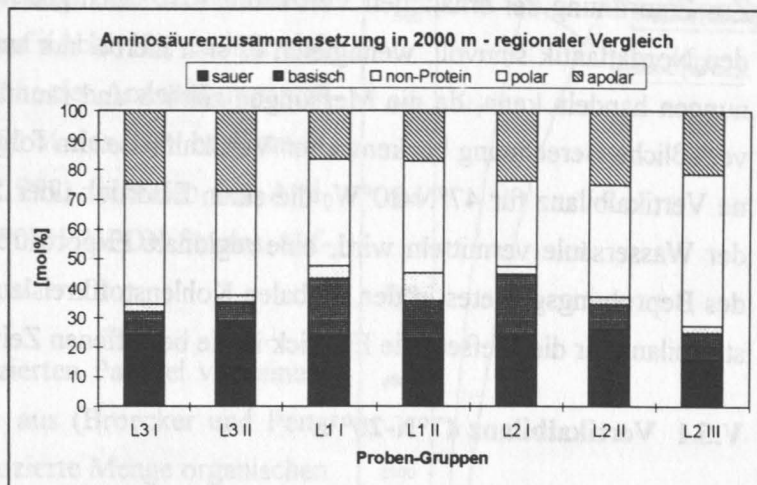


Abb. 51: Die Aminosäurezusammensetzung der Sinkstoffe im Vergleich der drei Verankerungsgebiete L1-L3. Gezeigt ist die mittlere Zusammensetzung der gebildeten Probengruppen in den 2000m -Fällen

Station L1 zeigt entsprechend der beobachteten Sommer-Winter Variabilität im Partikelfluß zwei Gruppen verschiedener Aminosäurezusammensetzung, die sich hauptsächlich durch einen erhöhten Anteil von non-Protein Aminosäuren in Gruppe II unterscheiden. Da die non-Protein Aminosäuren durch Abbau anderer Aminosäuren entstehen, ist anzunehmen, daß es sich bei diesen Partikeln um schon weiter abgebautes Material handelt. Dazu paßt auch, daß der Anteil organischen Kohlen- und Stickstoffs sowie der Anteil des Chl.a am Gesamtchlorophyll in diesen Partikeln etwas niedriger ist. Zeitlich gesehen liegen die Gruppe II-Proben in der Phase hoher Sedimentation im Sommer. Der in dieser Zeit ansteigende Aminosäuregehalt deutet auf mehr Zooplankton dominiertes Material hin, so daß es sich wahrscheinlich im wesentlichen um faecal pellets großer Zooplankter handelt, welche - vermittelt über Mikrograzer (Weeks et al. 1993) - die entstehende Coccolithophoridenblüte über einen Zeitraum von einigen Monaten klein gehalten haben.

Station L3 schließlich zeigt analog zu der schon beschriebenen geringen Variabilität in den Gehalten ebenso geringe Änderungen in der Aminosäurezusammensetzung. Es können zwar mit Hilfe der Cluster-Analyse zwei Gruppen gebildet werden, die Unterschiede sind aber sehr gering, die Fehlerquadratsumme nach der Ward-Methode beträgt nur 20 % des Wertes für die Station L2. Auch ist die zeitliche Abfolge der gruppierten Proben rein zufällig und mit saisonalen Effekten nicht zu erklären, so daß für L3 eine Gruppenbildung nicht sinnvoll erscheint.

V.5 Aminosäuren-Bilanzierung im Nordostatlantik

Zur Einordnung der erhaltenen Vertikalflüsse in einen größeren Rahmen ist eine Bilanzierung für den Nordatlantik sinnvoll, wenngleich es sich hierbei nur um eine Abschätzung von Größenordnungen handeln kann, da die Messungen zeitlich und räumlich zu gering aufgelöst sind für eine verlässliche Berechnung beckenweiter Vertikalflüsse. Im folgenden werden 3 Bilanzen erstellt; eine Vertikalbilanz für 47°N-20°W, die einen Eindruck über Stoffmengenumsatz und -transport in der Wassersäule vermitteln wird, eine regionale Exportfluß-Abschätzung, die eine Einordnung des Beprobungsgebietes in den globalen Kohlenstoffkreislauf erlaubt sowie eine regionale Stickstoffbilanz für die Tiefsee, die Einblick in die betroffenen Zeitskalen geben soll.

V.5.1 Vertikalbilanz 47°N-20°W

Die Aufstellung einer Bilanz meint nichts anderes als die Gegenüberstellung von Gewinn- und Verlusttermen. Da mit dem Exportfluß mariner Partikel als Gegenstand dieser Arbeit bisher nur die Verlustterme untersucht wurden, müssen die Gewinn- oder besser Quellenterme aus der Literatur entnommen werden. Vereinfachend wird dabei als einzige Quelle die biologische Produktion und als einzige Senke der Partikelexport betrachtet, was für eine rein größenordnungsmäßige Abschätzung der Vertikalflüsse vorerst genügen soll. Im offenen Ozean spielen zusätzliche Partikelquellen wie atmosphärische bzw. Flußwassereinträge auch nur eine untergeordnete Rolle.

Die Bestimmung der biologischen Primärproduktion ist Thema zahlreicher Veröffentlichungen und liefert je nach Jahreszeit und/oder Probenahmeort sehr unterschiedliche Werte. So geben z.B. Lohrenz et al. (1992) die jährliche Primärproduktion im oligotrophen Westatlantik vor den Bermuda-Inseln (BATS) mit 84-144 gC/m²yr an, Kuring et al. (1990) finden auf dem westatlantischen Kontinentalschelf ca. 288 g C/m²yr. In Blütensituationen kann die Primärproduktion im Nordatlantik für kurze Zeit auf Werte bis 1,03 g C/m²d (Martin et al. 1993), 1,2 g C/m²d (Chipman et al. 1993) bzw. 1,8 g C/m²d (Lochte et al. 1993) ansteigen. Eine nach Meeresregionen unterscheidende Abschätzung der nordatlantischen Primärproduktion auf der Basis von Biomassebestimmungen über Satellitendaten findet sich bei Platt et al. 1991. Danach werden im subtropischen Nordatlantik (zw. 11°N und 37°N) 139 g C/m²yr primär produziert, der Übergangsbereich zwischen 38°N und 50°N liegt bei 189 g C/m²yr, und in der subarktischen Klimazone (51°N-70°N) werden 319 g C/m²yr organischer Materie aufgebaut. Diese Zahlen sind jüngst noch einmal korrigiert worden in einer räumlich höher auflösenden Modellrechnung (Sathyendranath et al. 1995). Danach liegen Station L2 und L3 in derselben Klimazone, dem Bereich der Nordatlantischen Drift. Für diesen Bereich werden 234 gC/m²yr jährlicher Primärproduktion abgeschätzt, was der folgenden Bilanz als Quellenterm zugrunde gelegt wird.

Für die Bildung einer Aminosäuren-Vertikalbilanz muß noch der Aminosäuren-Anteil am organi-

schen Kohlenstoff in der Oberfläche abgeschätzt werden. Trägt man die in den verschiedenen Tiefen der Verankerung L2 92 gefundenen mittleren Aminosäuren-Kohlenstoff-Anteile (AA-C [%POC]) gegen die Tiefe auf (Abb. 52), so läßt sich durch Extrapolation auf die Oberfläche der Aminosäurenanteil auf ca. 20-30 % des POC bzw. 40-50 % des PON bestimmen. (Zum Vergleich: Lee und Cronin (1982) schätzten den Aminosäurenanteil auf 25 %POC bzw. 40-65 %PON für das Auftriebsgebiet vor Peru).

Geht man für die biologisch produzierten Partikel von einem mittleren Verhältnis $C_{org}/C_{carb} = 4:1$ aus (Broecker und Peng 1982), dann beträgt die primär produzierte Menge organischen Kohlenstoffs ca. 80% des gesamten primär produzierten Kohlenstoffs. Auf 47°N-20°W wird die jährlich durch Primärproduktion (PP) in organischer Materie fixierte Aminosäurenmenge (AA-C bzw. AA-N in g/m²yr) demnach abgeschätzt durch:

$$AA-C = 0,25 \cdot 0,8 \cdot PP = 0,2 \cdot PP$$

$$AA-N = AA-C \cdot 1/3$$

Der Umrechnungsfaktor von Aminosäuren-Kohlenstoff auf Aminosäuren-Stickstoff ist für die mittlere Aminosäurezusammensetzung in 1000 m Tiefe etwa 1/3.

Die Vertikalbilanz ist in Abb. 53 graphisch dargestellt. Wegen der um Größenordnungen verschiedenen Flüsse ist die x-Achse logarithmisch skaliert. Es wird deutlich, daß von den in der Oberfläche gebildeten Aminosäuremengen nur ca. 0,5 % in die Tiefsee (1000 m) gelangt, wovon wiederum nur etwa 0,05 % im Sediment eingelagert werden. Von dem gebildeten POC gelangen ca. 0,7 % der geschätzten Primärproduktion in die Tiefsee. Martin et al. (1993) fanden etwas höhere Werte (POC=1,8 % der PP in 1000 m) während der Frühjahrsblüte 1989 (NABE), liegen damit aber in der gleichen Größenordnung.

Für den Karbonatkohlenstoff ergibt sich eine ähnliche Rechnung: 20 % des primär erzeugten Kohlenstoffs, also 46,8 gC_{carb}/m²yr, werden in Karbonatschalen fixiert ($C_{org}/C_{carb} = 4$, Broecker und Peng 1982) und etwa 1 gC_{carb}/m²yr in Tiefen größer als 1000 m exportiert (Jahresfluß L2 92). Das bedeutet, ca. 2 % des in der Oberfläche gebildeten Karbonats wird in die Tiefsee exportiert.

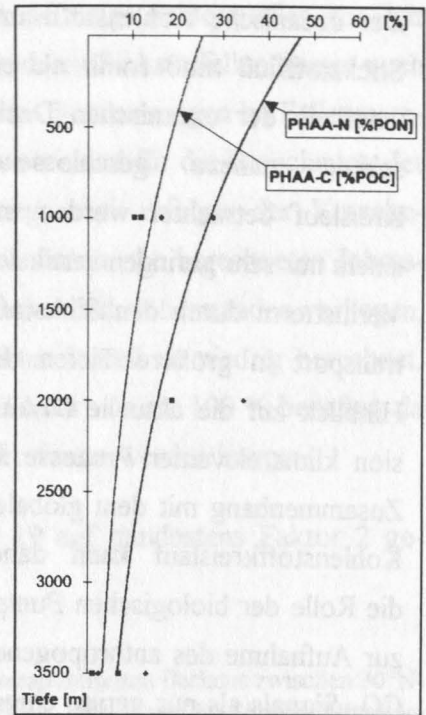


Abb. 52: Der Aminosäurenkohlenstoff- bzw. -stickstoffanteil an POC bzw. PON im Sinkstofffallenmaterial der Station L2 92. Dargestellt sind jeweils die Mittelwerte für eine Fallentiefe. Die Extrapolation auf die Meeresoberfläche ergibt für den Aminosäurenkohlenstoffanteil ca. 25 %POC.

Der ozeanische Kohlenstoff- und Stickstofffluß muß somit als ein innerhalb der ozeanischen Deckschicht nahezu geschlossener Kreislauf betrachtet werden mit einem nur sehr geringen vertikalen Verlustterm durch den Sinkstofftransport in größere Tiefen. Im Hinblick auf die aktuelle Diskussion klimarelevanter Prozesse im Zusammenhang mit dem globalen Kohlenstoffkreislauf kann daher die Rolle der biologischen Pumpe zur Aufnahme des anthropogenen

CO₂-Signals als nur gering eingestuft werden. Auch eine Erhöhung der Primärproduktion durch CO₂-Düngung, wie sie in Situationen ausreichenden Nährstoffangebots für möglich gehalten wird (Riebesell et al. 1993), wird sich nach obigen Abschätzungen auf den Vertikalexport nur zu knapp 3 % auswirken, dem Anteil der Primärproduktion, der tiefer als 1000 m exportiert wird.

V.5.2 Regionale Exportfluß-Abschätzung

Für die beckenweite Abschätzung des Kohlenstoffexports in die Tiefsee wurden die POC- bzw. AA-C -Jahresflüsse aus den 2000 m -Tiefenniveaus der drei Positionen L1-L3 verwendet. Als durch die Stationen L1-L3 charakterisiertes Becken wurde der Nordatlantik östlich des Mittelatlantischen Rückens bestimmt, d.h. zwischen 30°N und 60°N und zwischen 0°W und 30°W. Die gesamte Fläche wurde in drei Klimazonen unterteilt (30°N-40°N subtrop., 40°N-50°N Übergangszone, 50°N-60°N subarkt.) und für jede Zone der Tiefsee-Export berechnet.

Die Fläche der drei betrachteten Zonen wurde mit Hilfe des digitalen GEBCO-Atlas' (IOC, IHO, BODC 1994) berechnet: Die 2000 m Tiefenlinie des Nordostatlantischen Beckens wurde zunächst in einer (nach Peters 1983) flächengetreuen Darstellung zusammen mit dem Mittel- und dem Schwarzen Meer ausgedruckt. Nach Ausschneiden und Wiegen der Meeresflächen konnten die 2000 m -Flächen der 3 Klimazonen durch Kalibrierung mit den bekannten Flächen des Mittel- und des Schwarzen Meeres (Menard und Smith 1966) bestimmt werden.

Nach Berechnung der Flächen ergeben sich die in Tabelle 19 zusammengestellten Exportflüsse in 2000 m Tiefe. Danach werden durch die biologische Pumpe im offenen Nordatlantik östlich des Mittelatlantischen Rückens ca. 11 Mio Tonnen Kohlenstoff in die Tiefsee transportiert, davon 46 Prozent in Form von organischer Substanz und davon wiederum 20 % in Form von Aminosäuren.

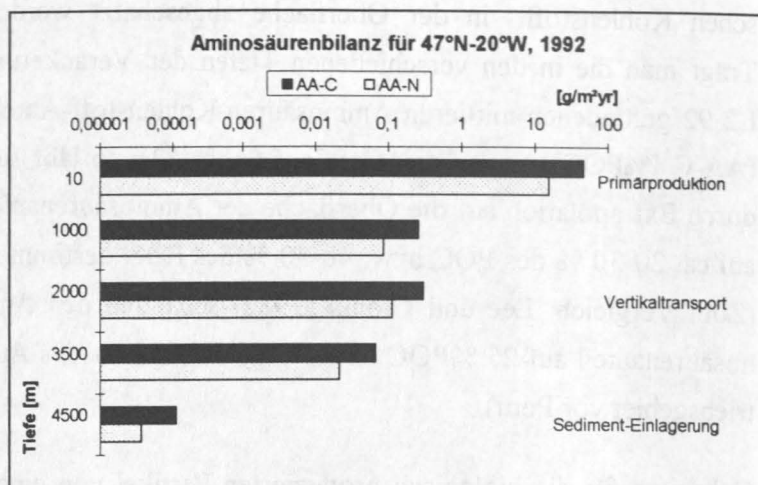


Abb. 53: Vertikalbilanz für Station L2 92. Gezeigt sind die Jahresflüsse der drei Fallentiefen, die jährliche "burial rate" im Sediment und die Jahres-Primärproduktion nach Sathyendranath et al. 1995

Diese Abschätzung muß mit einiger Vorsicht betrachtet werden, da einige Fehlerquellen zur Zeit noch schwer abzuschätzen sind. So ist die Fängigkeit der verwendeten Sinkstofffallen immer noch in der Diskussion, hierzu sind in den nächsten Jahren aus Thorium Bestimmungen im Fallenmaterial neue Erkenntnisse zu erwarten (J. Scholten, pers. Mitt.). Weiter stand für die Berechnung der Jahresgesamtflüsse kein vollständiger Jahresgang zur Verfügung, auch erfolgte der Verankerungswechsel unglücklicherweise in Zeiten hoher Partikelsedimentation, die berechneten Jahresflüsse sind somit unsicher. Da bisher noch keine DOC-Werte aus den Fallenüberständen vorliegen, sind die berechneten Kohlenstoffexportflüsse um den rückgelösten Anteil zu niedrig berechnet. Schließlich ist die durchgeführte swimmer-Korrektur mit einem Fehler von ca. 100 % behaftet, da der ursprüngliche Aminosäuregehalt der swimmer nicht direkt bestimmt werden konnte.

Insgesamt wird der Fehler in den Abschätzungen aus Tabelle 19 auf mindestens Faktor 2 geschätzt.

Tabelle 19: Exportflußabschätzung für das 2000 m Tiefenniveau des Nordostatlantischen Beckens zwischen 30°N-0°W und 60°N-30°W in Mt/yr (1 Mt = 10¹² g). Die Angaben beruhen auf einem Jahresgang der Sinkstoffallenflüsse aus den Verankerungen L1 93, L2 92 und L3 92, interannuelle Schwankungen sind hier nicht berücksichtigt

Klimazone	Fläche mit Tiefe > 2 Km [Mio Km²]	Exportfluß in das 2000 m-Niveau [Mt/yr]						Extrapoliert auf Weltozeanfläche [Gt/yr]			
		TC	TIC	POC	PON	AA-C	AA-N	TC	TIC	POC	AA-C
subtrop.	2,07	5,00	2,95	2,06	0,29	0,40	0,13	0,73	0,43	0,30	0,06
übergang	1,82	4,21	1,85	2,35	0,50	0,56	0,21	0,70	0,31	0,39	0,09
subarkt.	0,96	1,98	1,27	0,71	0,10	0,08	0,02	0,63	0,40	0,23	0,02
NOA Becken	4,85	11,20	6,07	5,13	0,89	1,03	0,37	0,70	0,38	0,32	0,06

Wie ist nun die berechnete Exportproduktion des Nordostatlantischen Beckens im Verhältnis zur globalen, durch biologische Produktion transportierten Menge zu beurteilen? Hierzu wurden die für das NOA Becken berechneten Werte auf die Fläche des gesamten Weltozeans mit Tiefen >2000 m (303,055 Mio Km², Menard und Smith 1966) extrapoliert, woraus etwa 0,7 Gt jährlichen Kohlenstoff-Exports in die Tiefsee resultieren.

Siegenthaler und Sarmiento (1993) schätzen den globalen Kohlenstofftransport in Wassertiefen größer als 1000 m auf etwa 4 Gt/yr, also um etwa Faktor 6 höher ein. Danach würde der offene Nordatlantik nur wenig zum globalen Kohlenstoffexport beitragen. Hierzu ist zu bemerken, daß die Hochproduktionsgebiete entlang des äquatorialen Auftriebs und an den Kontinentalrändern für den globalen partikulären Export von besonderer Bedeutung sind (Cowie 1990, Wefer und Fischer 1993). Walsh (1991) schätzt den C-Export der offenen, tiefen Meeresgebiete insgesamt aufgrund der sehr viel größeren Fläche auf etwa gleiche Größe wie den C-Export in den Hochproduktionsgebieten ein. Dies würde aber bedeuten, daß der Tiefenexport im NOA Becken nach obiger Abschätzung auch im Vergleich mit anderen Gebieten des offenen Ozeans unterdurch-

schnittlich bleibt, da sonst die Extrapolation auf die Weltozeanfläche ungefähr die Hälfte des globalen Exports, also nach Siegenthaler und Sarmiento (1993) etwa 2 Gt/yr, ergeben müßte.

Eine vergleichende Zusammenstellung von Kohlenstoffexportflüssen in unterschiedlichen Meeresregionen findet sich bei Tsunogai und Noriki (1991). Betrachtet man dort nur die Daten mit einer Verankerungsdauer von mindestens 200 Tagen, so liegen die berechneten Jahresflüsse von organischem Kohlenstoff in 2000 m Tiefe für den subtropischen Nordpazifik und Nordatlantik bei 0,8 bzw. 0,6 g/m²yr. Diese Werte sind gut vergleichbar mit dem für L1 93 berechneten POC-Export von 0,99 g/m²yr (Tabelle 18). Für den äquatorialen Pazifik werden 1,5-2,4 g/m²yr C_{org} berechnet, was erwartungsgemäß deutlich über den hier bestimmten Jahresflüssen liegt.

Größere Differenzen treten zu höheren Breiten des Nordpazifiks auf, wo zwischen 2,9 und 9,5 g C_{org}/m²yr gefangen werden. Dies liegt deutlich über der für Station L3 gefundenen Exportproduktion. Somit geht auch aus diesem Vergleich hervor, daß die hier im NOA Becken bestimmten Kohlenstoffflüsse im globalen Vergleich als eher unterdurchschnittlich zu betrachten sind.

V.5.3 Tiefsee-Stickstoffbilanz

Die im folgenden skizzierte Stickstoffbilanz für das Tiefenwasser des NOA Beckens soll einen Eindruck vermitteln über die mit dem Partikelexport in Zusammenhang stehenden Zeitskalen. Der Grundgedanke bei dieser Bilanzierung ist, daß der durch vertikalen Partikelfluß in die Tiefsee transportierte Stickstoff auf dem Weg durch die Wassersäule durch Bakterien remineralisiert, d.h. letztlich in Nitrat überführt wird. Da aufgrund von Lichtmangel in der Tiefsee keine Primärproduktion stattfinden kann, führt dies zu einer Anreicherung des Tiefenwassers mit Nitrat, die -global betrachtet - eine hohe biologische Produktion in den Auftriebsgebieten überhaupt erst ermöglicht (z.B. Broecker und Peng 1982).

Die Anreicherung des Tiefenwassers mit Nitrat wird unmittelbar anhand von Nitrat-Tiefenprofilen erkannt. Für den Nordatlantik östlich des Mittelatlantischen

Rückens nimmt die Nitratkonzentration im Tiefenwasser von Norden nach Süden zu (Bainbridge 1981, T. Körner, pers. Mitt.), da hier das im Polarmeer gebildete, nährstoffarme Nordatlantische Tiefenwasser (NADW) in der Tiefe von Norden nach Süden strömt (Bearman 1993) und dabei das durch Partikelremineralisierung entstehende Nitrat aufnimmt. Eine Abschätzung der Zunahme

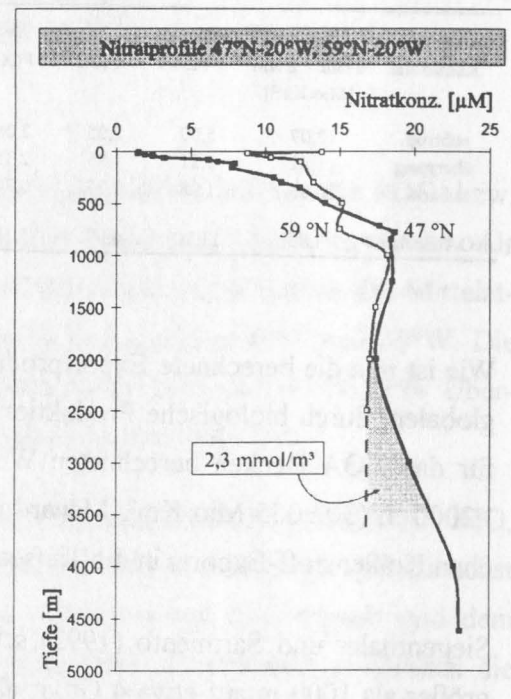


Abb. 54: Vergleich zweier Nitrat-Tiefenprofile aus unterschiedlichen klimatischen Regionen des Nordatlantik.

der Nitratkonzentration im Tiefenwasser gibt Abb. 54, in der zwei Nitratprofile aus 59°N-20°W und 47°N-20°W miteinander verglichen werden, die während der METEOR Expedition Nr. 21 aufgenommen wurden (T. Körner, pers. Mitt.). Die Differenz der zwischen 2000 und 3500 m integrierten Nitratprofile (die schraffierte Fläche in Abb. 54) soll die durch Remineralisierung innerhalb des NAO Beckens hinzukommende Nitratmenge in diesem Tiefenintervall repräsentieren.

Abb. 55 vergleicht nun diese durch Remineralisierung erzeugte Menge "Überschuß-Nitrat" (2,31 mmol/m³) mit der jährlichen Remineralisierungsrate, die sich aus der Differenz der Stickstoffvertikflüsse (PON) in 2000 und 3500 m Tiefe zu 7,75 µmol/m³yr ergibt. Die prozentuale Remineralisierung der Aminosäuren ist größer, sie werden sowohl im Verhältnis zum organischen Kohlenstoff als auch zum organischen Stickstoff schneller remineralisiert. Die jährliche Remineralisierungsrate der Aminosäuren beträgt 4,45 µmol/m³yr für das betrachtete Tiefenintervall.

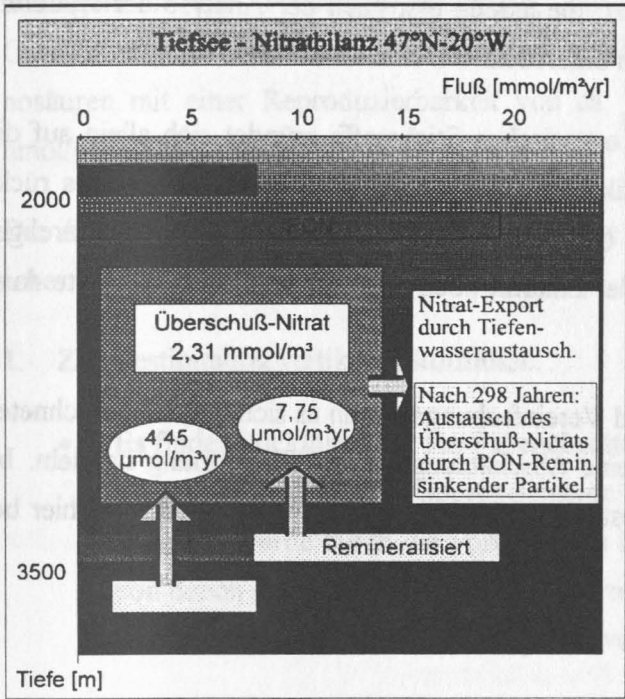


Abb. 55: Tiefseebilanz für Nitrat im Nordostatlantischen Becken

(M. Reihn pers. Mitt.). Demnach wäre die hier durchgeführte Abschätzung etwa um das 3,7 -fache zu hoch. Die Schätzungen hierfür variieren jedoch um einiges: So bestimmten Andrié et al. (1988) die Ventilationszeit an verschiedenen Stationen des subtropischen Atlantiks östlich vom Mittelatlantischen Rücken in 2000 m Tiefe aufgrund von ³He/³H-Altersbestimmungen auf zwischen 35 und 200 Jahre. Frühere ¹⁴C-Bestimmungen lieferten Ventilationszeiten von 230 bzw. 100 Jahren im westlichen Nordatlantik (Stuiver 1976, Broecker 1979), Schlitzer und Roether (1985) schätzten die Durchgangszeit des Atlantischen Tiefenwassers für den Weg von den nördlichen Bildungsgebieten zum Äquator auf 170 Jahre. Auch die hier durchgeführte Bilanz ist mit ei-

Nach diesen Überlegungen dauert es knapp 300 Jahre, bis die jährliche Stickstoffremine-
ralisierung das im Tiefenwasser vorhandene
Überschuß-Nitrat erzeugt hat. Unter An-
nahme eines "steady state" Zustandes und
unter Vernachlässigung lateraler Quellen-
terme sollte dies ungefähr mit der Ventilati-
onszeit, das ist die Zeit, innerhalb derer ein
kompletter Austausch des Tiefenwassers in
dieser Region erfolgt, übereinstimmen, da
als einzige Senke für die Nitratbilanz der
Wasseraustausch über die globale Zirkulati-
on ("conveyor belt" model, Broecker und
Peng 1982) in Frage kommt.

Die Ventilationszeit des Nordostatlantischen
Beckens wird auf ungefähr 80 Jahre ge-

niger Vorsicht zu betrachten, da gleich mehrere vereinfachende Annahmen getroffen wurden, die für eine genauere Betrachtung nicht ausreichen:

1. Die Abschätzung der Überschuß-Nitratmenge des Tiefenwassers durch den Vergleich von nur zwei Profilen ist wegen der vorhandenen räumlichen Variabilität problematisch.
2. Die Annahme, daß das Tiefenwasser bei 59°N-20°W eine gute Annäherung des "preformed value" für das Tiefenwasser bei 47°N-20°W darstellt, bedarf genauerer Prüfung, da das Tiefenwasser des Nordatlantiks auch Anteile aus südlichen Bildungsgebieten (AABW) enthält (Broecker 1979) und sich die Nitratkonzentration somit aus Beiträgen unterschiedlicher Regionen zusammensetzt.
3. Die hier verwendete jährliche Remineralisierungsrate beruht auf nur einem Jahresgang, vernachlässigt also die interannuelle Variabilität, die jedoch erst nach der Analyse der weiteren, von JGOFS-Kiel ausgelegten Verankerungen untersucht werden kann.
4. Die berechnete Remineralisierungsrate des organischen Stickstoffs gründet sich allein auf die gemessenen PON-Konzentrationen im partikulären Fallenmaterial, da die Messung des rückgelösten organischen Stickstoffs (DON) in den Fallenüberständen bisher noch nicht durchgeführt wurde. Der Wert kann sich daher in der Zukunft noch erhöhen, was die berechnete Austauschzeit verringerte.

Angesichts der hier getroffenen Annahmen und Vereinfachungen kann es sich bei der berechneten Austauschzeit für das Tiefenwasser nur um eine Abschätzung der Größenordnung handeln. Im Vergleich mit den durch andere Methoden bestimmten Ventilationszeiten (s.o.) liegt die hier bestimmte Austauschzeit im gleichen Bereich.

VI ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Den Rahmen für die vorliegende Arbeit bilden die JGOFS-Untersuchungen zum Exportfluß mariner Partikel aus der ozeanischen Deckschicht in größere Tiefen des Nordatlantiks an drei Positionen (L1-L3) in verschiedenen Klimazonen. Ihr spezieller Beitrag besteht in der Charakterisierung der beteiligten Partikel durch die Analyse ihrer Aminosäurezusammensetzung. Hierdurch werden Einblicke gewonnen in die den Export steuernden Prozesse der Bildung und Remineralisierung mariner Partikel sowie deren saisonale und tiefenabhängige Ausprägung.

Die Methode der Aminosäurenbestimmung mittels "reversed phase" HPLC nach OPA-Derivatisierung ist ein seit langem international in zahlreichen Varianten durchgeführtes Verfahren. Aufbauend auf der von Mintrop (1990) entwickelten Methode wurde die Analytik durch Änderungen in der Probenderivatisierung, der Fluoreszenzdetektion sowie im Laufmittel-Gradientensystem verbessert und erweitert mit dem Ergebnis, daß nun routinemäßig 20 Aminosäuren mit einer Reproduzierbarkeit von ca. 5 % und einer Nachweisgrenze von ca. 5-10 nmol/dm³ erfaßt werden.

Die Auswertung der Partikelanalysen ergab eine Reihe von Erkenntnissen, die anhand thematischer Schwerpunkte wie folgt aufgeführt sind:

1. Zur Bestimmung vertikaler Stoffflüsse:

- Es findet Rücklösung in den Fallenüberständen statt.
Dieses für verschiedene Spurenelemente (Cd, P, Zn) und Fettsäuren bereits beschriebene Ergebnis wurde durch die vorliegenden Messungen auch für die Aminosäuren bestätigt, von denen im Mittel nach swimmer-Korrektur etwa die Hälfte des ursprünglich partikulären Gesamtflusses im Überstand gelöst vorliegt.
- Die Überstands-Aminosäurenkonzentration wird durch swimmer beeinflusst.
Außergewöhnlich hohe Überstands-Aminosäuregehalte fallen meist mit starker swimmer-Belastung zusammen. Der Aminosäureeintrag durch swimmer konnte über das swimmer-Trockengewicht abgeschätzt werden; danach werden die Aminosäurenkonzentrationen der Überstände swimmerbelasteter Proben zu 5-100 % durch swimmer eingetragen.
- Die Gesamtmenge durch swimmer eingetragener Aminosäuren beträgt für die relativ stark belasteten 1000 m-Fallen etwa 50 % der bestimmten Gesamt-Aminosäurenflüsse, in einzelnen Proben kann sie diese noch übersteigen. In größeren Tiefen nimmt der swimmer-Einfluß immer mehr ab, in 3500 m Tiefe werden nur noch in einzelnen Proben geringe Mengen an Aminosäuren durch swimmer eingetragen.

2. Zur Beschreibung saisonaler Variabilitäten:

- Die Aminosäurenflüsse variieren saisonal auf allen beprobten Stationen (L1-L3).
Die Saisonalität der Aminosäurenflüsse wird bestimmt sowohl durch die saisonale Variabilität des Partikelflusses als auch durch saisonale Änderungen des Aminosäuregehalts der Partikel. Der Vertikaltransport partikulärer Aminosäuren ist damit abhängig von der Menge und Art biologisch produzierter Partikel. Die bestimmten Aminosäurenflüsse variieren zwischen <1 und $90 \mu\text{mol}/\text{m}^2\text{d}$.
- Die saisonale Änderung des Aminosäuregehalts sinkender Partikel korreliert mit der Änderung ihres Kalk- und Opalgehalts und spiegelt eine Änderung der Planktonzusammensetzung an der Oberfläche wider. Sie stellt vornehmlich den Übergang von einem mehr phytoplanktisch dominierten Sommersystem zu einem mehr zooplanktisch dominierten Wintersystem dar.
- Die Zusammensetzung der Aminosäuren ändert sich saisonal.
Durch das statistische Verfahren der Cluster-Analyse lassen sich die Sinkstoffproben zu Gruppen mit ähnlicher Aminosäurezusammensetzung zusammenfassen. Diese signifikant unterscheidbaren Probengruppen zeigen Unterschiede auch in anderen Meßgrößen wie z.B. Chlorophyll-, Kalk- oder POC-Gehalt. Sie bilden eine zeitliche Abfolge im Jahresgang und sind eng mit dem beobachteten Wechsel in der Planktonzusammensetzung verknüpft.
- Die verschiedenen Probentiefen einer Verankerung zeigen teilweise unterschiedliche Saisonalitätsmuster im Aminosäurenfluß. Dies deutet auf unterschiedliche Oberflächen-Einzugsgebiete der einzelnen Fallen hin.

3. Zu tiefenabhängigen Veränderungen durch Remineralisierung:

- Die Aminosäuregehalte nehmen mit der Tiefe exponentiell ab.
Dies wurde sowohl für Sinkstoffe als auch für SPM und Sediment gefunden. Aus dieser exponentiellen Abnahme kann durch Abschätzen der Sinkgeschwindigkeit die Halbwertszeit für die Partikelremineralisierung berechnet werden, wobei für das Sediment die Sinkgeschwindigkeit durch die Sedimentationsrate ersetzt wird. Die Halbwertszeit der Partikelremineralisierung liegt für Sinkstoffe bei 7 Tagen, für SPM zwischen einer Woche und zwei Jahren und bei über zweitausend Jahren für Sedimentpartikel.
- Aminosäuren werden auf dem Weg zum Meeresboden fast vollständig remineralisiert, nur ca. 0,05 % des Aminosäurenflusses in 1000 m Tiefe werden im Sediment eingelagert.

Die Remineralisierung der Aminosäuren erfolgt bevorzugt gegenüber dem organischen Kohlenstoff und Stickstoff; ihr Anteil am Organik-Pool nimmt mit der Tiefe ab.

- Die Aminosäurezusammensetzung ändert sich durch Remineralisierung. Herausragendes Ergebnis des Remineralisierungsprozesses sinkender Partikel ist der Verlust saisonaler Variabilität. So nehmen die Unterschiede in der Aminosäurezusammensetzung zwischen den durch Cluster-Analyse gebildeten Sinkstoffprobengruppen kontinuierlich mit zunehmender Tiefe ab, auch sind in 3500 m saisonale Effekte wie die beobachtete Aminosäuregehalt - Kalk/Opal Beziehung nicht mehr nachweisbar.
- Der Verlust saisonaler Information durch Remineralisierung zeigt die im Vergleich mit jahreszeitlichen Schwankungen kurze Zeitskala des Remineralisierungsprozesses sinkender Partikel ($t_{1/2} = 7$ d). Somit ändern sich Remineralisierungsgrad und Aminosäurenfluß nahezu zeitgleich, so daß in großen Tiefen die saisonale Variabilität des Aminosäurenflusses nur noch gering ausfällt.
- SPM und Sediment sind die refraktionären Endzustände der Aminosäurenremineralisierung. SPM und Sediment zeigen annähernd konstante Aminosäurezusammensetzung bei gleichzeitig exponentieller Tiefenabnahme des Aminosäuregehalts. Sie entsprechen in bezug auf ihre Aminosäurezusammensetzung dem nur schwer abbaubaren, makromolekularen Rest, der keine saisonale bzw. regionale (Sediment) Variabilität mehr zeigt.
- Die mittlere Aminosäurezusammensetzung sinkender Partikel nähert sich mit zunehmender Remineralisierung den möglichen Endzuständen SPM und Sediment immer mehr an. In diesem Zusammenhang wurde ein Distanzkonzept der Aminosäurenremineralisierung entwickelt. Konkret bedeutet dies die relative Anreicherung der Sinkstoffpartikel an polaren und sauren Aminosäuren (asp, glu, gly, ser, thr, tyr) mit der Tiefe.

4. Zum regionalen Vergleich der beprobten Stationen im Nordatlantik (L1-L3):

- Die Stationen L1-L3 zeigen unterschiedliche und für die jeweilige Klimazone charakteristische Saisonalitätsmuster der Aminosäuresedimentation. Die subtropische Station L1 ist gekennzeichnet durch niedrigen Aminosäurenfluß (ca. $5 \mu\text{mol}/\text{m}^2\text{d}$) im Herbst/Winter und durchgehend erhöhten Fluß ($20 \mu\text{mol}/\text{m}^2\text{d}$) mit geringer Variation im Frühjahr und Sommer. Die Frühjahrsblüte beginnt hier schon im Januar. Station L2 im Übergangsbereich zeigt ausgeprägte Variabilität mit zwei wesentlichen Sedimentationsereignissen ($40\text{-}90 \mu\text{mol}/\text{m}^2\text{d}$) im Frühjahr und Herbst. Die Jahres-Aminosäurenflüsse und -gehalte sind hier am höchsten. Die am Rande der subarktischen Klimazone gelegene Station L3 zeigt nur ein wesentliches Signal ($20 \mu\text{mol}/\text{m}^2\text{d}$) im Frühsommer (Mai/Juni), gefolgt von

mittleren Aminosäurenflüssen ($10 \mu\text{mol}/\text{m}^2\text{d}$) mit geringer Variabilität in der übrigen Zeit des Jahres.

- Die Aminosäurezusammensetzung und ihre Variabilität unterscheiden sich regional. Station L1 im subtropischen Atlantik zeigt entsprechend der charakteristischen Sommer/Winter-Struktur im Aminosäurenfluß zwei Gruppen von Sinkstoffpartikeln unterschiedlicher Aminosäurezusammensetzung, Station L2 im Übergangsbereich zeigt die größte Variabilität mit 3-4 verschiedenen Gruppen, gekoppelt an die saisonalen Veränderungen in Planktonzusammensetzung und Aminosäuresedimentation, und die subarktisch beeinflusste Station L3 zeigt nur geringe Variabilität in der Zusammensetzung des sedimentierenden Materials über alle erfaßten Meßgrößen hinweg.
- Die für Station L1 und L2 unterschiedlichen saisonalen Beziehungen zwischen Aminosäuregehalt und anderen Meßgrößen (Kalk-, Opal-, Chlorophyll- und Alkenongehalt) erlauben Rückschlüsse auf die planktische Zusammensetzung der Partikel in der Oberfläche. Aus den Daten wird ersichtlich, daß Station L1 durch eine intensive Coccolithophoridenblüte gekennzeichnet ist, während auf L2 das Phytoplankton durch Diatomeen bestimmt wird. Auf beiden Stationen findet ein Wechsel von phytoplanktisch dominierten Partikeln zu zooplanktisch dominierten Partikeln statt.

5. Überregionale Aussagen:

- Die erstellte *Vertikalbilanz* für Station L2 verifizierte die Vorstellung von einem pelagischen Kohlenstoffkreislauf mit hohen Umsatzraten bei nur geringem Verlust durch vertikalen Partikeltransport im offenen Ozean. Der partikuläre Export von Aminosäuren in Tiefen unterhalb 1000 m beträgt nur 0,5 % der geschätzten Menge primär produzierter Aminosäuren in der Oberfläche.
- Die größenordnungsmäßige Abschätzung des *beckenweiten Exports* in die Tiefsee ergab etwa 1 Mio t Aminosäurenkohlenstoff pro Jahr für das Nordostatlantische Becken zwischen 30°N - 0°W und 60°N - 30°W . Dieser Wert dürfte aufgrund der Unsicherheiten bei der Abschätzung der swimmer-Einträge und durch die stark vereinfachende Überregionalisierung von nur drei einzelnen Stationen mit einem Fehler von mindestens 100 % behaftet sein.
- Die Normierung des für das NOA Becken abgeschätzten Kohlenstoffexports auf die Weltozeanfläche ergab ca. 0,7 Gt jährlichen Kohlenstoffexport, wodurch sich der Nordostatlantik im Vergleich mit dem von Siegenthaler und Sarmiento (1993) abgeschätzten globalen Kohlenstoffexport (4 Gt/yr) als unterdurchschnittliches Tiefseebecken darstellt,

wenn man Kontinentalränder und Tiefseebecken global zu gleichen Teilen berücksichtigt (Walsh 1991).

- Über eine stark vereinfachte Nitratbilanz wurde die Zeitskala des Tiefsee-Stickstoffkreislaufs für das NOA Becken auf ca. 300 Jahre abgeschätzt. Dieser Zeitraum geht über den aktuellen klimapolitischen Rahmen von JGOFS hinaus.

Ausblick

Für die zukünftige Forschung sind durch die erhaltenen Ergebnisse eine Reihe neuer Fragen aufgeworfen worden, so z.B. die Frage nach den Übergängen in der Aminosäurezusammensetzung der verschiedenen Partikelarten durch den Prozeß der Remineralisierung. Hier liegt die Herausforderung in der gezielten Beprobung sich im Anfangsstadium der Remineralisierung befindender Partikel. Für das SPM könnte eine großfraktionierte Filtration weitere Erkenntnisse liefern, beim Sediment ist man wohl auf den "Glücksfall" der Sedimentbeprobung unmittelbar nach dem Absinken einer Blüte angewiesen, um einen ungestörten Kern mit frischem Detritus an der Sedimentoberfläche (fluff) zu erhalten.

Ganz wichtig für die Fortführung der Arbeiten im Zusammenhang mit der Variabilität der Aminosäurezusammensetzung ist eine mikroskopische Charakterisierung des Fallenmaterials, um die Korrelation zwischen Plankton- und Aminosäurezusammensetzung näher zu spezifizieren.

Die Einbeziehung der gelösten Phase durch eine verbesserte Probennahme (nur 1 cm³-Volumen) sollte neue Erkenntnisse über die Prozesse der Remineralisierung und der Zusammenhänge zwischen SPM und Sinkstoffpartikeln liefern, da der Stoffwechsel remineralisierender Bakterien an die gelöste Phase gebunden ist.

Schließlich wird die Fortsetzung der Sinkstofffallenanalysen über weitere Jahresgänge der drei Verankerungspositionen eine Abschätzung der interannuellen Variabilität und damit unter Umständen eine Neubewertung der hier dargestellten Ergebnisse ermöglichen.

VII LITERATUR

- Abdalla S., Bayer E., Frank H. (1987):** Derivatives for Separation of Amino Acid Enantiomers, *Chromatographia*, **23**, No.2, 83-85
- Abe I., Izumi K., Kuramoto S. Musha S. (1981):** GC Resolution of various D,L-amino acid derivatives on a Chirasil-Val capillary column, *J. HRC & CC*, **4**, 549-552
- Abe I., Wasa T. (1989):** Gas Chromatic Determination of Amino Acids in River Water by Enantiomer Labeling, *J. High Resolut. Chromatogr.*, **12**, 661-664
- Admiraal W., Laane R.W.P.M., Peletier H. (1984):** Participation of diatoms in the amino acid cycle of coastal waters; uptake and excretion in cultures, *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, **15**, 303-306
- Aebi H. (1965):** Einführung in die praktische Biochemie, *Akademische Verlagsgesellschaft Frankfurt*
- Alldrege A. (1991):** In situ collection and laboratory analysis of marine snow and large faecal pellets, in: Marine Particles: Analysis and Characterization, *Geophysical Monograph* **63**, American Geophysical Union
- Allison L.A., Mayer G.S., Shoup R.E. (1984):** O-phthaldialdehyde derivatives of amines for high-speed liquid chromatography/electrochemistry, *Anal. Chem.*, **56**, 1089-1096
- Andrié C., Jean-Baptiste P., Merlivat L. (1988):** Tritium and Helium 3 in the Northeastern Atlantic Ocean during the 1983 TOGULF Cruise, *J. Geophys. Res.*, **93**, No. C10, 12,511-12,524
- Azam F., Smith D.C. (1991):** Bacterial influence on the variability in the ocean's biogeochemical state: A mechanistic view, *NATO ASI Series, Vol. G 27, Particle Analysis in Oceanography*, Springer 1991
- Backhaus K., Erichson B., Plinke W., Weiber R. (1994):** Multivariate Analysenmethoden, *Springer Verlag Berlin Heidelberg*, 594 pp
- Bainbridge A.E. (1981):** GEOSECS Atlantic Expedition Vol. 1, Hydrographic data 1972-1973, National Science Foundation, Washington D.C.
- Bates R.G., Pinching G.P. (1949):** *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 1274
- Bearman G. (ed.) (1989):** Ocean Chemistry and Deep-Sea Sediments, Pergamon, Oxford
- Bearman G. (ed.) (1993):** Ocean circulation, Pergamon, Oxford
- Berger W.H., Smetacek V.S., Wefer (1989):** Ocean productivity and paleoproductivity - an overview, in: Productivity of the ocean: present and past, Berger W.H., Smetacek V.S., Wefer G. (eds.), Wiley, Chichester, 1-34
- Bergs, S. (1981):** Optimalität bei Cluster-Analysen, *Dissertation*, Münster, S. 96f.

- Bishop J.K.B. (1991):** Getting good weight, in: *Marine Particles: Analysis and Characterization, Geophysical Monograph 63*, American Geophysical Union
- Breuer J., Kowalewski S. (1981):** Klinische Chemie in Einzeldarstellungen - Band 4: Aminosäuren, Thieme Verlag Stuttgart
- Broecker W. S. (1979):** A revised estimate for the radiocarbon age of the North Atlantic deep water, *J. Geophys. Res.*, **84**, C6, 3218-3226
- Broecker W.S., Peng T.H. (1982):** Tracers in the sea, *Eldigio Press, Palisades*, 690 pp
- Brophy J.E., Carlson D.J. (1989):** Production of biologically refractory dissolved organic carbon by natural seawater microbial populations, *Deep-Sea Res.*, **36**, No. 6, 497-507
- Brückner H., Bosch I., Graser T., Fürst P. (1987):** Determination of non-protein α -alkyl- α -amino acids by reversed-phase high performance liquid chromatography in comparison with ion-exchange and capillary gas chromatography, *J. Chromatogr.*, **386**, 251-272
- Buck R.H., Krummen K. (1987):** High-Performance Liquid Chromatographic Determination of enantiomeric Amino Acids and Amino Alcohols after Derivatization with o-Phthaldialdehyde and various chiral mercaptans, *Journal of Chromatography*, **387**, 255-265
- Buesseler K.O. (1991):** Do upper-ocean sediment traps provide an accurate record of particle flux?, *Nature*, **353**, 420-423
- Buesseler K.O., Michaels A.F., Siegel D.A., Knap A.H., (1994):** A three dimensional time-dependent approach to calibrating sediment trap fluxes, *Global Biogeochem. Cycles*, **8**, 179-193
- Burdige D.J., Martens C.S. (1990):** Biogeochemical cycling in an organic-rich coastal marine basin: II. The sedimentary cycling of dissolved free amino acids, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**, 3033-3052
- Burkill P. H., Edwards E.S., John A.W.G., Sleight M.A. (1993):** Microzooplankton and their herbivorous activity in the northeastern Atlantic Ocean, *Deep-Sea Res. II*, **40**, 479-493
- Buscail R., Pocklington R., Daumas R., Guidi L. (1990):** Fluxes and budget of organic matter in the benthic boundary layer over the northwestern Mediterranean margin, *Cont. Shelf Res.*, **10**, Nos. 9-11, 1089-1122
- Capra F. (1984):** Das Tao der Physik, Scherz Verlag, München
- Carlucci A.F., Craven D.B., Henrichs S.M. (1984):** Diel production and microheterotrophic utilization of dissolved free amino acids in waters off southern california, *Appl. Environ. Microbiol.*, **48**, 165-170
- Carlucci A.F., Craven D.B., Wolgast D.M. (1991):** Microbial populations in surface films and subsurface waters: amino acid metabolism and growth, *Mar. Biol.*, **108**, 329-339
- Cavalli-Storza L. (1972):** Biometrie - Grundzüge biologisch-medizinischer Statistik, *VEB Gustav Fischer Verlag Jena*

- Chapman J., Braven J., Liddicoat M.I., Butler, E.I. (1988):** Optimisation of the reaction conditions for the direct determination of the dissolved combined amino acid levels in sea water, *Sci. Tot. Environm.*, **71**, 215-224
- Chipman D.W., Marra J., Takahashi T. (1993):** Primary production at 47°N and 20°W in the North Atlantic Ocean: a comparison between the ^{14}C incubation method and the mixed layer carbon budget, *Deep-Sea Res. II*, **40**, 151-169
- Clegg, S.L., Whitefield M. 1990:** A generalized model for the scavenging of trace metals in the open ocean - I. Particle cycling, *Deep-Sea Res.*, **37**, 809-832
- Cochran J.K., Buesseler K.O., Bacon M.P., Livingston H.D. (1993):** Thorium isotopes as indicators of particle dynamics in the upper ocean: results from the JGOFS North Atlantic Bloom Experiment, *Deep-Sea Res.*, **40**, 1569-1595
- Colley S., Thomson J., Newton P.P. (1995):** Detailed ^{230}Th , ^{232}Th and ^{210}Pb fluxes recorded by the 1989/90 BOFS sediment trap time-series at 48°N, 20°W, *Deep-Sea Res. I*, **42**, No. 6, 833-848
- Cowie G. L. (1990):** Marine Organic diagenesis: A comparative study of amino acids, neutral sugars and lignin, *Ph.D. thesis, Univ. Washington*, 189 p.
- Cowie G.L., Hedges J.I. (1992a):** Improved amino acid quantification in environmental samples: charge-matched recovery standards and reduced analysis time, *Mar. Chem.*, **37**, 223-238
- Cowie G.L., Hedges J.I. (1992b):** Sources and reactivities of amino acids in a coastal marine environment, *Limnol. Oceanogr.*, **37**, 703-724
- Daumas R.A. (1988):** Dissolved amino acids in seawater: Distribution and regulating factors, in: Fiala-Medioni A., Pavillon J.F. (eds.), *La matiere organique dissoute*, *Oceanis-doc. Oceanogr.*, **14**, 309-310
- Dawson R., Gocke K. (1978):** Heterotrophic activity in comparison to the free amino acid concentrations in Baltic sea water samples, *Oceanol. Acta*, **1**, No.1, 45-54
- Dawson R., Kalbfleisch J., Liebezeit G., Llewellyn C.A., Mantoura R.F.C., Moreau F., Poulet S.A. (1985):** HPLC analyses of dissolved free amino acids, pigments and vitamins in plankton and particles, *Oceanis*, **11**, 521-531
- Dawson R., Liebezeit G. (1983):** Determination of amino acids and carbohydrates, in: Grasshoff K., Kremling K., Erhard M. (eds.): *Methods of seawater analysis*, Verlag Chemie, Weinheim, 319-340
- Degens E.T. (1976):** Molecular mechanisms on carbonate, phosphate and silica deposition in the living cell, *Topics in Current Chemistry*, **64**, 1-112
- Ducklow H.W., Harris R.P. (1993):** Introduction to the JGOFS North Atlantic Bloom Experiment, *Deep-Sea Res. II*, **40**, No. 1/2, 1-8
- Duinker J. C., Körtzinger A., Phillips G.R.J., Sagalevitch A. (1994):** Recovery of Deep-Sea Moorings with MIR Submersibles, *Sea Technology*, **150**, 34-42

- Duinker J.C. (1986):** The role of small, low density particles on the partition of selected PCB congeners between water and suspended matter (North Sea area), *Netherlands Journal of Sea Research*, **20**, 229-238
- Epstein P., Kaine C. (1990):** Fast GC/MS Analysis of derivatized Amino Acids from Peptide Hydrolysis, *BioChromatography*, **5**, No.2, 97-100
- Feely R.A. (chair) (1991):** Particle sampling and preservation - workshop report, in: Marine Particles: Analysis and Characterization, *Geophysical Monograph* **63**, American Geophysical Union
- Flynn K. J., Jones K. J., Raine R., Richard J., Flynn K. (1994):** Use of intracellular amino acid analysis as an indicator of the physiological status of natural dinoflagellate populations, *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, **103**, 175-186
- Francey R. J., Tans P. P., Allison C. E., Enting I. G., White J. W. C., Trolrier M. (1995):** Changes in oceanic and terrestrial carbon uptake since 1982, *Nature*, **373**, 326-330
- Frank H., Rettenmeier A., Welcker H., Nicholson G.J., Bayer E. (1982):** Determination of Enantiomer-Labelled Amino Acids in Small Volumes of Blood by Gas Chromatography, *Anal. Chem.*, **54**, 715-719
- Fuhrman J., Bell T.M. (1985):** Biological considerations in the measurement of dissolved free amino acids in seawater and implications for chemical and microbiological studies, *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, **25**, 13-21
- Gardner W. S., John P. A. St. (1991):** High-performance liquid chromatographic method to determine ammonium ion and primary amines in seawater, *Anal. Chem.*, **63**, 537-540
- Gardner W.D. (1980):** Field assessment of sediment traps, *J. Mar. Res.*, **38**, 41-52
- Gardner W.D. (1985):** The effect of tilt on sediment trap efficiency, *Deep-Sea-Res.*, **32**, 349-361
- Gardner W.D., Hinga K.R., Marra J. (1983):** Observations on the degradation of biogenic material in the deep ocean with implications on accuracy of sediment trap fluxes, *J. Mar. Res.*, **41**, 195-214
- Gardner W.S., Miller W.H. (1980):** Reversed-phase liquid chromatographic analysis of amino acids after reaction with o-phthalaldehyde, *Anal. Biochem.*, **101**, 61-65
- Garside D. M., Monteiro P. M. S., Orren M. J. (1988):** A critical evaluation for the determination of amino acids in the marine environment by derivatization using 9-fluorenylmethyl chloroformate (Fmoc-Cl) and reversed phase HPLC separation, *S.Afr. J. mar. Sci.*, **6**, 47-53
- Gerhardt J., Nicholson G., Frank H., Bayer E. (1984):** Automated Pre-Column Derivatisation in Gas Chromatography Amino Acid Analysis Via Enantiomer Labeling: An Application of Autoderivat 100, *Chromatographia*, **19**, 251-253
- Gust G. Byrne R.H., Bernstein R.E., Betzer P.R., Bowles W. (1992):** Particle fluxes and moving fluids: experience from synchronous trap collections in the Sargasso Sea, *Deep-Sea Res.*, **39**, No. 7/8, 1071-1083

- Gust G., Michaels A.F., Johnson R., Deuser W.G., Bowles W., (1994):** Mooring line motions and sediment trap hydromechanics: in situ intercomparison of three common deployment designs. *Deep-Sea Res.*, **41**, 831-857
- Haake B., Ittekkot V., Honjo S., Manganini S. (1993):** Amino acid, hexosamine and carbohydrate fluxes to the deep subarctic Pacific (Station P), *Deep-Sea Res. I*, **40**, No. 3, 547-560
- Haake B., Ittekkot V., Ramaswamy V., Nair R. R., Honjo S. (1992):** Fluxes of amino acids and hexosamines to the deep arabian sea, *Mar. Chem.*, **40**, 291-314
- Haynes P.A., Sheumack D., Kibby J., Redmond J.W. (1991):** Amino acid analysis using derivatisation with 9-fluorenylmethyl chloroformate and reversed-phase high performance liquid chromatography, *J. Chromatogr.*, **540**, 177-185
- Heckey R. E., Mopper K., Kilham P., Degens E.T. (1973):** The amino acid and sugar composition of diatom cell-walls, *Mar. Biol.*, **19**, 323-331
- Hedges J. I., Clark W. A., Cowie G. L. (1988a):** Organic matter sources to the water column and surficial sediments of a marine bay, *Limnol. Oceanogr.*, **33**, 1116-1136
- Hedges J.I., Clark W.A., Cowie G.L. (1988b):** Fluxes and reactivities of organic matter in a coastal marine bay, *Limnol. Oceanogr.*, **33** (5), 1137-1152
- Hedges J.I., Lee C., Wakeham S.G., Hernes P.J., Peterson M.L. (1993):** Effect of poisons and preservatives on the fluxes and elemental compositions of sediment trap materials, *J. Mar. Res.*, **51**, 651-668
- Henrichs S. M. (1992):** Early diagenesis of organic matter in marine sediments: progress and perplexity, *Mar. Chem.*, **39**, 119-149
- Henrichs S. M., Farrington J. W. (1987):** Early diagenesis of amino acids and organic matter in two coastal marine sediments, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **51**, 1-15
- Henrichs S. M., Williams P. M. (1985):** Dissolved and particulate amino acids and carbohydrates in the sea surface microlayer, *Mar. Chem.*, **17**, 141-163
- Henrichs S.M. (1991):** Methods of Sample Handling and Analysis for Dissolved and Particulate Amino Acids and Carbohydrates in Seawater, in: Marine Particles: Analysis and Characterization, *Geophysical Monograph 63*, American Geophysical Union, 139-149
- Hogan D.L., Kraemer K. L., Isenberg J. I. (1982):** The use of high-performance liquid chromatography for quantitation of plasma amino acids in man, *Anal. Biochem.*, **127**, 17-24
- Hollemann A. F, Wiberg N.E. (1985):** Lehrbuch der Anorganischen Chemie, *W. de Gruyter Verlag*, Berlin 1985
- Honjo S., Manganini S.J. (1993):** Annual biogenic particle fluxes to the interior of the North Atlantic Ocean; studied at 34°N 21°W and 48°N 21°W, *Deep-Sea Res.I*, **40**, No. 1/2, 587-607

- Honjo S., Spencer D.W., Gardner W.D (1992):** A sediment trap intercomparison experiment in the Panama Basin 1979, *Deep-Sea Res.*, **39**, No.2, 333-358
- Hubberten U., Lara R. J., Kattner G. (1994):** Amino acid composition of seawater and dissolved humic substances in the greenland sea, *Mar. Chem.*, **45**, 121-128
- Hubberten U., Lara R. J., Kattner G. (1995):** Refractory organic compounds in polar waters: Relationship between humic substances and amino acids in the arctic and antarctic, *J. Mar. Res.*, **53**, 137-149
- IOC, IHO, BODC 1994:** GEBCO Digital Atlas, published on behalf of the Intergovernmental Oceanographic Commission (of Unesco) and the International Hydrographic Organization; *British Oceanographic Data Centre*, Birkenhead
- Ittekkot V., Degens E.T., Honjo S. (1984b):** Seasonality in the fluxes of sugars, amino acids, and amino sugars to the deep ocean: Panama Basin, *Deep-Sea Research*, **31**, No. 9, 1071-1083
- Ittekkot V., Deuser W.G., Degens E.T. (1984a):** Seasonality in the fluxes of sugars, amino acids, and amino sugars to the deep ocean: Sargasso Sea, *Deep Sea Research*, **31**, No. 9, 1057-1069
- Jantsch E. (1982):** Die Selbstorganisation des Universums, DTV, München
- JGOFS Science Plan (1990):** JGOFS Report No. 5, *SCOR Secretariat, Dep. of Oceanogr.*, Dalhousie University, Halifax, Canada
- Jochem F., Zeitzschel B. (1993):** Productivity regime and phytoplankton size structure in the tropical and subtropical North Atlantic in spring 1989, *Deep-Sea Res. II*, **40**, 329-346
- Jones B. N., Giligan J. P. (1983):** O-phthaldialdehyde pre-column derivatisation and reversed-phase high-performance liquid chromatography of polypeptide hydrolysates and physiological fluids, *J. Chromatogr.*, **266**, 471-482
- Jørgensen N. O. G., Mopper K., Lindroth P. (1980):** Occurrence, origin and assimilation of free amino acids in an estuarine environment, *Ophelia*, Suppl. **1**, 179-192
- Jørgensen N.O.G., Søndergaard M. (1984):** Are dissolved free amino acids free?, *Microb. Ecol.*, **10**, 301-316
- Jungermann K., Möhler H. (1984):** Biochemie, *Springer Verlag*, Berlin
- Kawahata H., Ishizuba T. (1993):** Amino acids in the sediments and interstitial waters from ODP Holes 677B and 678B in the Panama basin, *Oceanol. Acta*, **16**, 373-379
- Keil R.G., Kirchman D.L. (1991a):** Dissolved combined amino acids in marine waters as determined by a vapor-phase hydrolysis method, *Mar. Chem.*, **33**, 243-259
- Keil R.G., Kirchman D.L. (1991b):** Contribution of dissolved free amino acids and ammonium to the nitrogen requirements of heterotrophic bacterioplankton, *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, **73**, 1-10

- MacKenzie S.L., Tenaschuk D. (1974):** Gas-Liquid Chromatography of N-Heptafluorobutyryl Isobutyl Esters of Amino Acids, *J. Chromatogr.*, **97**, 19-24
- MacKenzie S.L., Tenaschuk D. (1979a):** Quantitative Formation of N(O,S)-Heptafluorobutyryl Isobutyl Amino Acids for Gas Chromatographic Analysis I. Esterification, *J. Chromatogr.*, **171**, 195-208
- MacKenzie S.L., Tenaschuk D. (1979b):** Quantitative Formation of N(O,S)-Heptafluorobutyryl Isobutyl Amino Acids for Gas Chromatographic Analysis II. Acylation, *J. Chromatogr.*, **173**, 53-63
- MacKenzie S.L., Tenaschuk D., Fortier G. (1987):** Analysis of Amino Acids by Gas-Liquid Chromatography as tert.-Butyldimethylsilyl Derivatives. Preparation of Derivatives in a single Reaction, *Journal of Chromatography*, **387**, 241-253
- Marlowe I.T., Brassell S.C., Eglington G., Green J.C. (1984):** Long chain unsaturated ketones and esters in living algae and marine sediments, *Org. Geochem.*, **6**, 135-141
- Martin J. H., Fitzwater S. E., Gordon R. M., Hunter C. N., Tanner S. J. (1993):** Iron, primary production and flux studies during the JGOFS North Atlantic Bloom Experiment, *Deep-Sea Res. II*, **40**, 115-134
- Maske H. (1979):** Das Wachstum von *Skeletonema costatum* (Gre.) Cleve in ammoniaklimitierten, kontinuierlichen Kulturen - Experimentelle Daten und Modellergebnisse, *Dissertation*, Universität Kiel
- McCave I. N. (1975):** Vertical flux of particles in the ocean, *Deep-Sea Res.*, **22**, 491-502
- McCave, I.N. (1984):** Size spectra and aggregation of suspended particles in the deep ocean, *Deep-Sea Res.*, **31**, 329-352
- McIntyre A., Bé A. W. H. (1967):** Modern Coccolithophoridae of the Atlantic Ocean - I. Placoliths and Cyrtoliths, *Deep-Sea Res.*, **14**, 561-597
- Menard H.W., Smith S. M. (1966):** Hypsometry of Ocean Basin Provinces, *J. Geophys. Res.*, **71**, No. 18, 4305-4325
- Michaels A. F., Bates N. R., Buesseler K. O., Carlson C. A., Knap A. H. (1994a):** Carbon-cycle imbalances in the Sargasso Sea, *Nature*, **372**, 537-540
- Michaels A.F., Knap A.H., Dow R.L., Gundersen K., Johnson R.J., Sorensen J., Close A., Knauer G.A., Lohrenz S.E., Asper V.A., Tuel M., Bidigare R. (1994b):** Seasonal patterns of ocean biogeochemistry at the U.S.JGOFS Bermuda Atlantic Time-series Study site, *Deep-Sea Res.*, **41**, No. 7, 1013-1038
- Mintrop L. (1990):** Aminosäuren im Sediment - Analytische Methodik und Ergebnisse aus der Norwegischen See, *Dissertation, Berichte aus dem SFB 313 No. 20*, Universität Kiel
- Mintrop L., Duinker J. C. (1994):** Depth profiles of amino acids in porewater of sediments from the Norwegian - Greenland sea, *Oceanol. Acta*, **17**, No. 6, 621-631

- Montani S., Okaichi T. (1985):** Amino acid variations in marine particles during sinking and sedimentation in Harima-Nada, the Seto Inland Sea, Japan, in: *Sigleo A.C., Hattori A. (eds.), Marine and Estuarine Geochemistry*, pp. 15-27
- Mopper K., Dawson R. (1986):** Determination of amino acids in seawater - recent chromatographic developments and future directions, *Sci. Total Environ.*, **49**, 115-131
- Müller P.J., Suess E. Ungerer C.A. (1986):** Amino acids and amino sugars of surface particulate and sediment trap material from waters of the Scotia Sea, *Deep-Sea Research*, **33**, No. 6, 819-838
- Müller T. J., Siedler G. (1992):** Multi-year current time series in the eastern North Atlantic Ocean, *J. Mar. Res.*, **50**, 63-98
- Newton P.P., Lampitt R.S., Jickells T.D., King P., Boutle C. (1994):** Temporal & spatial variability of biogenic particle fluxes during the JGOFS N-E Atlantic Process Studies at 47°N-20°W, *Deep-Sea Res.*, **41**, 1617-1642
- Okada H., McIntyre A. (1979):** Seasonal Distribution of Modern Coccolithophores in the Western North Atlantic Ocean, *Mar. Biol.*, **54**, 319-328
- Passow U., Peinert R. (1993):** The role of plankton in particle flux: two case studies from the North Atlantic, *Deep-Sea Res. II*, **40**, 573-585
- Peters A. (1983):** The New Cartography, *Friendship Press*, New York, 163 pp.
- Petrick G., Schulz-Bull D.E., Martens V., Scholz K., Duinker J.C. (im Druck):** An *in situ* filtration/extraction system for the recovery of trace organics in solution and on particles tested in deep ocean water, *Mar. Chem.*, im Druck
- Pfannkuche O. (1993):** Benthic response to the sedimentation of particulate organic matter at the BIOTRANS station, 47°N-20°W, *Deep-Sea Res. II*, **40**, 135-149
- Pfannkuche O., Duinker J.C., Graf G., Henrich R., Thiel H., Zeitzschel B. 1993:** Nordatlantik 92, Reise Nr. 21, *METEOR-Berichte, Universität Hamburg*, **93-4**, 281 S.
- Philpott M.F., Van der Merwe M.J. (1991):** Non-linear Calibration of a Nitrogen-Phosphorus Detector for the GC Determination of Amino Acids, *Chromatographia*, **31**, 500-504
- Pingree R.D. (1993):** Flow of surface waters to the west of the British Isles and in the Bay of Biscay, *Deep-Sea Res. II*, **40**, 9-35
- Platt T., Caverhill C., Sathyendranath S. (1991):** Basin-scale estimates of oceanic primary production by remote sensing: The North Atlantic, *J. Geophys. Res.*, **96**, No. C8, 15,147-15,159
- Podewski S., Link R. (1994):** Arbeitsbericht Hydrographie, *Anlage 1 zum JGOFS-Abschlußbericht 1991-93*, JGOFS-Chemie, Institut für Meereskunde Kiel
- Poremba K. (1994):** Simulated degradation of phytodetritus in deep-sea sediments of the NE Atlantic (47°N, 19°W), *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, **105**, 291-299

- Poulet S.A., Williams R., Conway D.V.P., Videau C. (1991):** Co-occurrence of copepods and dissolved free amino acids in shelf sea waters, *Marine Biology*, **108**, 373-385
- Price N. P., Firmin J. L., Gray D. O. (1992):** Screening for amines by dansylation and automated high-performance liquid chromatography, *J. Chromatogr.*, **598**, 51-57
- Prigogine I. (1985):** Vom Sein zum Werden, Piper Verlag, München
- Redfield A.C. (1934):** On the proportions of organic derivatives in sea water and their relation to the composition of plankton, *James Johnson Memorial Vol.*, Liverpool, 176-192
- Riebesell U., Wolf-Gladrow D.A., Smetacek V. (1993):** Carbon dioxide limitation of marine phytoplankton growth rates, *Nature*, **361**, 249-251
- Robertson H.E., Boyer P.D. (1954):** The Effect of azide on phosphorylation accompanying electron transport and glycolysis, *J. biol. Chem.*, **214**, 295-305
- Robertson K. H., Williams P. M., Bada J. L. (1987):** Acid hydrolysis of dissolved combined amino acids in seawater: A precautionary note, *Limnol Oceanogr.*, **32**, 996-997
- Robinson A. R., McGillicuddy D. J., Colman J., Ducklow H. W., Fasham M. J. R., Hoge F. E., Leslie W. G., McCarthy J. J., Podewski S., Porter D. L., Saure G., Roder J. A. (1993):** Mesoscale and upper ocean variability during the 1989 JGOFS Bloom Study, *Deep-Sea Res. II*, **40**, 9-35
- Sathendranath S., Longhurst A., Caverhill C.M., Platt P. (1995):** Regionally and seasonally differentiated primary production in the North Atlantic, *Deep-Sea Res.*, **42**, No. 10, 1773-1802
- Schlitzer R., Roether W. (1985):** A meridional ^{14}C and ^{39}Ar Section in Northeast Atlantic Deep Water, *J. Geophys. Res.*, **90**, C4, 6945-6952
- Schübler U. 1993:** Marine Spurenelement-Geochemie: Zur Bedeutung von Partikeln in oberflächennahen Gewässern des Atlantiks sowie von Nord- und Ostsee, *Dissertation, Berichte IfM Kiel*, **236**, S27
- Sherrell R. M., Boyle E. A. (1992):** The trace metal composition of suspended particles in the oceanic water column near Bermuda, *Earth and Planetary Science Letters*, **111**, 155-174
- Siebers D., Winkler A. (1984):** Amino-acid uptake by mussels, *Mytilus edulis*, from natural sea water in a flow-through system, *Helgoländer Meeresunters.*, **38**, 189-199
- Siegenthaler U., Sarmiento J. L. (1993):** Atmospheric carbon dioxide and the ocean, *Nature*, **365**, 119-125
- Sieracki M. E., Verity P. G., Stoecker D. K. (1993):** Plankton community response to sequential silicate and nitrate depletion during the 1989 North Atlantic spring bloom, *Deep-Sea Res. II*, **40**, 213-225

- Simons S.S., Johnson D.F. (1977):** Ethanethiol: A thiol conveying improved properties to the fluorescent product of o-phthaldialdehyde and thiols with amines, *Anal. Biochem.*, **82**, 250-254
- Smith L., Kruszyna H., Smith R.P. (1977):** The effect of methhemoglobin on the inhibition of cytochrome c oxidase by cyanide, sulfide or azide, *Biochem. Pharmacol.*, **26**, 2247-2250
- Stanley S. O., Boto K. G., Alongi D. M., Gilian F. T. (1987):** Composition and bacterial utilization of free amino acids in tropical mangrove sediments, *Mar. Chem.*, **22**, 13-30
- Stannard J.N., Horecker B.L., (1948):** The in vitro inhibition of cytochrome oxidase by azide and cyanide, *J. biol. Chem.*, **142**, 599-608
- Steudel R. (1974):** Chemie der Nichtmetalle, *W. de Gruyter Verlag*, Berlin
- Stobaugh Y., Repta A.J., Sternson L.A., Garren K.W. (1983):** Factors affecting the stability of fluorescent isoindoles derived from reaction of o-phthalaldehyde and hydroxyalkylthiols with primary amines, *Anal. Biochem.*, **135**, 495-504
- Streitwieser A.Jr., Heathcock C.H. (1980):** Organische Chemie, *Verlag Chemie*, Weinheim
- Stuiver M. (1976):** The ^{14}C distribution in west Atlantic abyssal waters, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **32**, 322-330
- Suttle C. A., Chan A. M., Fuhrman J. A. (1991):** Dissolved free amino acids in the Sargasso Sea: uptake and respiration rates, turnover times, and concentrations, *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, **70**, 189-199
- Svedas K.J.K., Gabev J.J., Borisov J.L., Berezin J.V. (1980):** The interaction of amino acids with o-phthaldialdehyde: A kinetic study and spectrophotometric assay of the reaction product. *Anal. Biochem.* **101**, 188-195
- Sy A., Schauer U., Meincke J. (1992):** The North Atlantic Current and its associated hydrographic structure above and eastwards of the Mid-Atlantic Ridge, *Deep-Sea Res.*, **39**, 825-853
- Tatsumoto M., Williams W. T., Prescott J. M., Hood D. W. (1961):** On the amino acids in samples of surface seawater, *J. Mar. Res.*, **19**, 89-95
- Thomson J., Colley S., Anderson R., Cook G.T., MacKenzie A.B., Harkness D.D. 1993:** Holocene sediment fluxes in the northeast Atlantic from $^{230}\text{Th}_{\text{excess}}$ and radiocarbon measurements, *Paleoceanography*, **8**, 631-650
- Tsunogai S., Noriki S. (1991):** Particulate fluxes of carbonate and organic carbon in the ocean. Is the marine biological activity working as a sink of the atmospheric carbon?, *Tellus*, **43B**, 256-266
- v. Bodungen, B., Wunsch M., Fürderer H. (1991):** Sampling and Analysis of suspended and sinking particles in the northern North Atlantic, in: *Marine Particles: Analysis and Characterization*, *Geophysical Monograph* **63**, American Geophysical Union, 47-56

- Veldhuis M. J., Kraay G. W., Gieskes W. C. (1993):** Growth and fluorescence characteristics of ultraplankton on a north-south transect in the eastern North Atlantic, *Deep-Sea Res. II*, **40**, 609-626
- Verity P. G., Stoecker D. K., Sieracki M. E., Burkill P. H., Edwards E. S., Tronzo C. R. (1993):** Abundance, biomass and distribution of heterotrophic dinoflagellates during the North Atlantic Spring Bloom, *Deep-Sea Res. II*, **40**, 227-244
- Wakeham S.G., Hedges J.I., Lee C., Pease T.K. (1993):** Effects of poisons and preservatives on the composition of organic matter in a sediment trap experiment, *J. Mar. Res.*, **51**, 669-696
- Walsh J.J. (1991):** Importance of continental margins in the marine biogeochemical cycling of carbon and nitrogen, *Nature*, **350**, 53-55
- Weast R. C. (1976) (ed.):** Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Cleveland
- Weeks A., Conte M. H., Harris R. P., Bedo A., Bellian I., Burkill P. H., Edwards E. S., Harbour D. S., Kennedy H., Liewellyn C., Mantoura R. F. C., Morales C. E., Pomroy A. J., Turley C. M. (1993):** The physical and chemical environment and changes in community structure associated with bloom evolution: the JGOFS North Atlantic Bloom Experiment, *Deep-Sea Res. II*, **40**, 347-368
- Wefer G., Fischer G. (1993):** Seasonal pattern of vertical particle flux in equatorial and coastal upwelling areas of the eastern Atlantic, *Deep-Sea Res. I*, **40**, No. 8, 1613-1645
- Wellershaus S. (1981):** Turbidity maximum and mud shoaling in the Weser Estuary, *Arch. Hydrobiol.*, **92** (2), 161-198
- Wenck A., Mintrop L., Duinker J.C. (1991):** Automated determination of amino acids in seawater, *Mar. Chem.*, **33**, 1-7
- Wever R., Van Gelder B.F., Dervartanian D.V. (1975):** Biochemical and biophysical studies on cytochrome c oxidase. *Biochim. biophys. Acta*, **387**, 189-193
- Williams P. J. Le B., Berman T., Holm-Hansen O. (1976):** Amino acid uptake and respiration by marine heterotrophs, *Mar. Biol.*, **35**, 41-47
- Wing M.R., Stromvall E.J., Lieberman S.H. (1990):** Real-time Determination of Dissolved Free Amino Acids and Primary Amines in Seawater by Time-resolved Fluorescence, *Mar. Chem.*, **29**, 325-338
- Yu-lan F. (1958):** A short history of chinese philosophy, *Macmillan*, New York